Ueber die

Einwirkung der Oxyde, Hydroxyde von Beryllium, Magnesium, Zink, Cadmium und Quecksilber auf Metallsalze verschiedener Zusammensetzung.

(Aus dem Laboratorium für angewandte Chemie der Universität zu Erlangen.)

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

der

Hohen Philosophischen Facultät

der

Friedrich-Alexanders-Universität zu Erlangen

vorgelegt von

Rudolf Weinland
aus Hohen-Wittlingen (Württemberg).

Erlangen, 1892.
Druck der Universitäts-Buchdruckerei von E. Th. Jacob.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41535711_0213

Die Gruppe A der zweiten Familie des periodischen Systems, welche die Elemente Calcium, Baryum, Strontium umfasst, ist in Beziehung auf die Einwirkung ihrer Oxyde respektive Hydroxyde auf Salze in wässeriger Lösung schon reichlich untersucht, für Calcium und Baryum auch theilweise die Umsetzungen ihrer Carbonate mit Salzen.

Von den typischen Elementen hingegen und der Gruppe B der Familie ist unsere Kenntniss in dieser Richtung noch unvollkommen. Es liegen einzelne Beobachtungen vor über das Magnesium- und Zinkoxyd, über Beryllium- und Cadmiumoxyd fehlen sie so gut wie ganz. Am meisten ist noch über das Verhalten des Quecksilberoxydes bekannt geworden.

Herr Hofrath Professor Dr. Hilger schlug mir vor, die Einwirkung der eben genannten Oxyde auf eine Reihe von Salzen zu prüfen. Die Salze wurden so gewählt, dass alle Familien des Systems vertreten waren; wo Oxyd- und Oxydul-Salz existiren, gelangten meistens beide zur Untersuchung; ferner neben dem löslichen Salz in mehreren Fällen auch ein unlösliches desselben Elements.

Ausführung der Versuche.

Die verwendeten Salzlösungen enthielten 1—2% krystallwasserfreien Salzes. Das Metalloxyd gelangte mit Wasser zu dickem Brei angerührt, das Hydroxyd in feuchtem Zustand zur Verwendung.

Die einzelnen Versuche wurden im Kochkolben mit 15—20 ccm Salzlösung, bei unlöslichen Salzen mit einigen Decigrammen derselben ausgeführt; vom Oxyd oder Hydroxyd wurde stets ein Ueberschuss genommen. Die Grösse der

Einwirkung wurde untersucht erstens nach zwölfstündiger Berührung bei gewöhnlicher Temperatur unter häufigem Schütteln; zweitens nach sechsstündigem Kochen unter Ersatz des verdampften Wassers.

I. Von der Einwirkung des Berylliumoxyds, respektive Hydroxyds.

Wir benützten meist das Hydroxyd, weil das geglühte Oxyd, wie die verwandte Thonerde, sich als langsamer wirkend erwies.

Dargestellt wurde die Beryllerde auf die gewöhnliche Art aus Beryll; um sie möglichst rein zu bekommen, wurde nach dem Vorschlag A. Zimmermanns[1]) die Mischung von Aluminium-, Eisen- und Beryllhydroxyd mit einer zur Lösung der Beryllerde ungenügenden Menge Ammoncarbonat digerirt. So hergestellt erwies sie sich als vollkommen weiss; sie löste sich rasch und vollkommen in Ammoncarbonat, ebenso beim Kochen in Chlorammonium, war also frei von Thonerde. Minimale Spuren Eisen, die sie enthielt, kommen für unsere Versuche nicht in Betracht.

1. Berylliumhydroxyd und Magnesium-, Zink-, Cadmiumsulphat.

Weder in der Kälte noch in der Wärme fand eine Reaction zwischen Berylliumhydroxyd und den Sulphaten von Magnesium, Zink und Cadmium statt.

2. Berylliumhydroxyd und Quecksilberchlorid.

Die Berührung bei gewöhnlicher Temperatur verursacht keine Umsetzung.

Durch Kochen scheinen Spuren Berylliumoxyd sich im Quecksilberchlorid zu lösen; denn im Filtrat liess sich wenig Beryllium nachweisen, während der Rückstand kein Quecksilber enthält.

---

1) Inaugural-Dissertation, Berlin 1887.

3. Berylliumhydroxyd und Mercuronitrat.

Die Einwirkung bei gewöhnlicher Temperatur verursacht wahrscheinlich vollkommene Umsetzung; die Mischung wird grün; im Filtrat findet sich Beryllium, aber nur Spuren von Quecksilber (durch Zinnchlorür erkannt) und zwar als Oxyd, denn Chlornatrium und Salzsäure bringen keine Veränderung hervor. Der Rückstand nimmt durch das Auswaschen eine schwarze Farbe an, er ist löslich in verdünnter Salpetersäure, in Salzsäure nur theilweise, ein schwarzer Körper bleibt zurück; das zuerst gefällte Quecksilberoxydul war also theilweise in Oxyd und Metall zersetzt. H. Rose[1]) behauptet, dass bei der Einwirkung von Baryumcarbonat direkt Quecksilber und Oxyd gebildet werden. Da aber Quecksilberoxyd auf Beryllsalze, wie wir unten sehen werden, einwirkt, ist anzunehmen, dass Berylliumhydroxyd zunächst Quecksilberoxydul fällt.

4. Berylliumhydroxyd und Kupfersulphat.

Sowohl nach der Einwirkung bei gewöhnlicher Temperatur, als nach dem Kochen lassen sich Spuren Kupfer im Filtrat durch Ferrocyankalium nachweisen; die Umsetzung ist daher entweder unvollkommen oder Kuprihydroxyd ist in Berylliumsulfat etwas löslich.

5. Berylliumhydroxyd und Silbernitrat.

Bei gewöhnlicher Temperatur findet keine Umsetzung statt; eine geringe dagegen beim Kochen; der Rückstand wird dabei schwarz, Ammoniak entzieht ihm Silberoxyd. Chlorsilber wird durch Berylliumhydroxyd nicht verändert.

6. Berylliumhydroxyd und Aluminiumsulphat.

Die Umsetzung ist vollkommen bei gewöhnlicher Temperatur sowohl als beim Kochen. Der Niederschlag ist schwer von Schwefelsäure durch Auswaschen zu befreien, was auf Anwesenheit von basischem Aluminiumsulphat schliessen lässt.

1) Handbuch der analytischen Chemie 1851.

7. Berylliumhydroxyd und Zinnchlorür.

Die Einwirkung bei gewöhnlicher Temperatur hat beinahe vollständigen Umsatz zur Folge; nur Spuren Zinns sind im Filtrat durch Quecksilberchlorid nachzuweisen.

Durch Kochen nimmt die Mischung eine graue Farbe an, das Filtrat enthält immer noch Zinn; unter dem Mikroskop erscheint der graue Rückstand als aus kleinen schwarzen Würfeln bestehend; der Körper ist leicht löslich in allen Mineralsäuren, gibt Zinnreaktion, ist also jedenfalls krystallinisches Zinnoxydul, das sich sonst beim Kochen von Zinnhydroxyd in alkalihaltigem Wasser bildet.

8. Berylliumhydroxyd und Bleiacetat.

Es findet bei gewöhnlicher Temperatur sowohl als beim Kochen eine theilweise Umsetzung statt. Im Filtrat finden sich Blei und Beryllium nebeneinander, ebenso im Rückstand. Chlorblei wird durch Berylliumhydroxyd ebenfalls nur theilweise umgesetzt.

9. Berylliumhydroxyd und Wismuthnitrat.

Die Umsetzung ist schon bei gewöhnlicher Temperatur vollkommen. Das Filtrat ist frei von Wismuth.

10. Berylliumoxyd und Chromalaun.

Die Einwirkung bei gewöhnlicher Temperatur und beim Kochen ruft vollkommene Umsetzung hervor; das Filtrat ist farblos, enthält Berylliumsulphat, aber kein Chrom. Der Rückstand ist schwer von Schwefelsäure zu befreien, was auf die Anwesenheit von basischem Salz schliessen lässt.

11. Berylliumhydroxyd und Mangansulphat.

Es findet weder bei gewöhnlicher Temperatur noch beim Kochen Einwirkung statt; das Filtrat enthält kein Beryllium, der Rückstand kein Mangan.

12. Berylliumhydroxyd und Ferrosulphat.

Die Umsetzung ist bei gewöhnlicher Temperatur und beim Kochen unvollkommen. Der Niederschlag ist anfangs bläulich, durch Kochen wird er braun. Er enthält mit heissem

Wasser nicht zu entfernende Schwefelsäure, also basisches Sulphat, und zwar Ferrosulphat.

13. Berylliumhydroxyd und Ferrisulphat.

Die Umsetzung ist schon bei gewöhnlicher Temperatur vollkommen. Das Filtrat ist farblos und frei von Eisen Der Rückstand enthält mit heissem Wasser nicht zu entfernende Schwefelsäure, also basisches Salz.

Ein Versuch mit Berylliumoxyd liess Spuren Eisen im Filtrat erkennen.

14. Berylliumhydroxyd

setzt sich weder in der Kälte noch in der Wärme mit Cobaltonitrat oder Nickelsulphat um.

15. Berylliumhydroxyd und Platinchlorid.

Bei gewöhnlicher Temperatur findet keine Umsetzung statt; das gelbe Filtrat enthält zwar Beryllium, doch rührt das von der Löslichkeit der Beryllerde im sauren Platinchlorid her, aber der Rückstand enthält kein Platin. Durch Kochen tritt dagegen fast vollkommene Umsetzung ein: Das Filtrat ist farblos und enthält nur Spuren von Platin (durch Jodkalium entsteht röthliche Färbung). Der Rückstand ist bräunlich, leicht löslich in verdünnten Mineralsäuren, also Platinhydroxyd.

16. Berylliumhydroxyd und Palladiumchlorid.

Die Einwirkung bei gewöhnlicher Temperatur sowohl als beim Kochen verursacht beinahe vollkommenen Umsatz. (Jodkalium ruft röthliche Färbung hervor.) Möglicherweise rührt diese Reaktion und auch die beim Platin von einer geringen Löslichkeit des Palladiumhydroxyds respektive Platinhydroxyds in Berylliumchlorid her.

Berylliumhydroxyd verdrängt somit aus folgenden Salzen den positiven Bestandtheil vollkommen, theils als Hydroxyd, theils als Hydroxyd und basisches Salz:

aus Aluminiumsulphat — Hydroxyd und basisches Salz.
„ Chromalaun — „ „
„ Ferrisulphat — „ „
„ Wismuthnitrat — Hydroxyd allein.

Beinahe vollkommene Umsetzung, die auch auf eine geringe Löslichkeit des betreffenden Hydroxyds im Beryllsalz oder einen sekundären Prozess zurückgeführt und dann als vollkommen angesehen werden kann, findet statt bei Kupfersulphat, Platinchlorid, Palladiumchlorid, und bei Mercuronitrat.

Unvollkommene Einwirkung findet statt auf: Silbernitrat, Zinnchlorür, Bleiacetat, Bleichlorid, Ferrosulphat.

Gar nicht verändert werden: Magnesium-, Zink-, Cadmiumsulphat, Quecksilberchlorid; ferner Cobaltnitrat, Nickelsulphat, Mangansulphat, Chlorsilber.

Berylliumhydroxyd verdrängt von den Elementen, denen es als „typisch" voransteht, keines aus deren Verbindungen mit Säuren, ausgenommen Mercuronitrat; dadurch und durch die folgenden Fällungen mittelst Zinkoxyd, Cadmiumoxyd, Quecksilberoxyd zeigt es sich, dass das Berylliumhydroxyd von seiner Familie die schwächste Basis darstellt. Die Eigenschaft der Beryllerde, Aluminium, Ferri-, Chromihydroxyd zu fällen, Cobalt, Nickel, Mangan in ihren Oxydulverbindungen ebenso Zink dagegen nicht, macht eine Trennung dieser Metalle mit Beryllerde möglich; der Praxis wird allerdings die geringe Zugänglichkeit des Berylliumhydroxyds, sowie das beschwerliche Auswaschen seiner Niederschläge im Weg stehen.

Da ferner die Beryllerde Aluminium- und Ferrisulphat vollkommen aus deren Lösungen ausfällt, ist eine Trennung des Berylliums vom Eisen und Aluminium auf diesem Wege möglich: Hat man ein Gemenge der drei Hydroxyde, das aber frei von Magnesia und Kalk sein muss, so geht durch eine Digestion mit einer ungenügenden Menge Schwefelsäure nur Beryllium in Lösung; ein Vortheil dabei ist, dass die basischen Sulphate von Aluminium und Eisen unlöslich sind, während die basischen Berylliumsulphate löslich sind.

II. Von der Einwirkung der Magnesia, respektive des Magnesiumhydroxyds.

Im „ausführlichen Lehrbuch der anorg. Chemie von Graham-Otto" (5. Aufl. 1884) heisst es bei Gelegenheit

der Befreiung der Zinksalze von Eisen und Mangan, dass dieselbe durch einen Ueberschuss von Zinkoxyd zu bewirken sei, weil die Oxyde der Magnesiagruppe befähigt seien, Oxyde der Formel Me_2O_3 aus deren Salzlösungen zu fällen. Die Einwirkung der Magnesia auf Ferrisalze ist bekannt; die auf Aluminium und Chromisalze fanden wir nirgends beschrieben, wir zogen daher diese Salze in den Bereich der Untersuchung. E. Fleischer[1]) behauptet in einer Abhandlung über die Einwirkung der kohlensauren Magnesia auf Erdalkalimetallsalze nebenbei, die kohlensaure Magnesia fälle überhaupt alle Oxyde der Schwermetalle, ohne aber dafür eine Quelle anzuführen. Wir unterwarfen in Folge dessen die beim Beryllium untersuchten Salze und noch einige andere der Einwirkung der Magnesia.

Nachdem bei einigen Versuchen (Einwirkung auf Zinksulphat, Cadmiumsulphat, Sublimat) festgestellt war, dass kein Unterschied besteht zwischen Magnesia und Magnesiumhydroxyd in Bezug auf deren Einwirkung auf Salze, wurde zu diesen Umsetzungen meist geglühte Magnesia verwendet, weil das Auswaschen sowohl des durch Alkali gefällten Magnesiumhydroxyds, als der damit erzeugten Füllungen eine langwierige Arbeit ist.

1. Magnesia und Berylliumsulphat.

Es erfolgt sowohl bei gewöhnlicher Temperatur, als auch durch Kochen eine vollständige Substitution.

2. Magnesiumhydroxyd und Zinksulphat.

Die Umsetzung ist vollkommen bei gewöhnlicher Temperatur und beim Kochen.

3. Magnesiumhydroxyd und Cadmiumsulphat.

Die Umsetzung ist vollständig bei gewöhnlicher Temperatur und beim Kochen.

---

1) Journal für praktische Chemie (2) 6. 1873 und Gmelin-Kraut, Handbuch der anorg. Chemie (1886) VI. 1. 430.

4. Magnesiumhydroxyd und Quecksilberchlorid.

Die Umsetzung bei gewöhnlicher Temperatur mit grossem Magnesiumhydroxyd-Ueberschuss ist beinahe vollkommen. Das Filtrat enthält Spuren Quecksilber; der Rückstand ist roth, chlorfrei, also Quecksilberoxyd; H. Rose[1]) will bei dieser Einwirkung die Entstehung eines braunrothen Oxychlorids beobachtet haben. Wir erhielten bei mehreren Versuchen immer obiges Resultat. Durch Kochen geht dieselbe Umsetzung vor sich, doch findet sich im Filtrat mehr Quecksilber; dies rührt entweder daher, dass Quecksilberoxyd auf Magnesiumchlorid einwirkt, was, wie wir unten sehen werden, allerdings der Fall ist, oder es kommt von der Löslichkeit des Quecksilberoxyds in heisser Magnesiumchloridlösung her, welche André[2]) konstatirt hat.

5. Magnesia und Mercuronitrat.

Die bei der Berührung sofort eintretende Schwarzfärbung der Masse zeigt die rasche Einwirkung. Die Umsetzung ist fast vollkommen. Im Filtrat lassen sich Spuren Quecksilber nachweisen und zwar muss dasselbe als Oxyd vorhanden sein. Im Rückstand findet sich metallisches Quecksilber, ebenso Quecksilberoxyd; das Quecksilberoxydul hatte sich also theilweise zersetzt. Die Anwesenheit des Quecksilber im Filtrat kommt entweder von der Löslichkeit des Quecksilberoxyds in Magnesiumnitrat oder von einer Einwirkung des Quecksilberoxyds auf Magnesiumnitrat her. Auffallenderweise wird die Mischung durch Kochen heller, das Filtrat enthält immer neben Magnesia Quecksilber, der Rückstand ist fast vollkommen in verdünnter Salzsäure löslich; es scheint also, dass das metallische Quecksilber von der Magnesiumnitratlösung beeinflusst wurde.

6. Magnesia und Kupfersulphat.

Die Umsetzung ist bei gewöhnlicher Temperatur sowohl als beim Kochen vollkommen. Der Rückstand ist frei von Schwefelsäure, es war also Kuprihydroxyd gefallen.

1) Poggendorfs Annalen 107. 299.

2) Comptes rendus 104. 431.

7. Magnesia und Kupferchlorür.

Das Kupferchlorür wurde zu dieser Umsetzung und zu der mit Zink- und Cadmiumoxyd dargestellt durch Eintragen eines Gemenges von Kupferoxyd und Zinkstaub in konzentrirte Salzsäure und Eingiessen der erhaltenen Lösung in kaltes Wasser, wodurch das Kupferchlorür weiss ausfällt. (Methode von Heumann.)

Die Einwirkung bei gewöhnlicher Temperatur und beim Kochen ruft vollständige Substitution hervor.

Der Rückstand ist chlorfrei, röthlich und enthält Kupferoxydul. (Die Lösung in Salzsäure reduzirt Eisenchlorid.)

8. Magnesia und Kupferjodür.

Das Kupferjodür wurde erhalten durch Versetzen einer mit Ferrosulphat vermischten Lösung von Kupfervitriol mit Jodkalium und Waschen des entstandenen weissen Niederschlags. (Methode von Soubeiran.) Zwölfstündige Einwirkung in der Kälte genügte nicht zur vollkommenen Umsetzung. Das Filtrat enthält Magnesiumjodid, nicht aber Kupfer.

Dem gelbröthlichen Rückstand lässt sich durch Digestion mit Natriumthiosulphat Kupferjodür entziehen.

Durch Kochen wird vollkommene Umsetzung bewirkt.

9. Magnesia und Silbernitrat.

Ob man in der Kälte operirt oder kocht, immer lässt sich Silber im Filtrat nachweisen. Bei der Einwirkung bei gewöhnlicher Temperatur ist der Rückstand bräunlich, und der braune Theil desselben ist in Ammoniak vollkommen löslich, also Silberoxyd; beim Kochen wird der Rückstand schwarz und ist in Ammoniak nur zum Theil löslich; das Silberoxyd war beim Kochen theilweise zersetzt worden in metallisches Silber und Sauerstoff.

10. Magnesiumhydroxyd und Chlorsilber.

Bei gewöhnlicher Temperatur findet weder im Dunkeln noch im Licht eine Umsetzung statt; Kochen veranlasst eine

schwache Umsetzung. Kohlensaurer Baryt zeigte ebenfalls nur beim Kochen eine minimale Umsetzung.

Barytwasser zersetzt Chlorsilber, wie ein Versuch zeigte; ebenso wird es nach Gregory[1]) von konzentrirter Kalilauge zersetzt, während eine verdünnte Chlorkaliumlösung durch Silberoxyd zersetzt wird.

Dagegen lehrte ein Versuch: Chlormagnesium auf Silberoxyd, dass Umsetzung im Sinne $Ag_2O + MgCl_2 + H_2O = 2AgCl + Mg(OH)_2$ stattfindet.

Dass kohlensaures Silber ebenso wirkt, hat Sonnenschein[2]) 1848 beobachtet und darauf eine Trennung der Magnesia von den Alkalien gegründet.

11. Magnesiumhydroxyd und Aluminiumsulphat.

Umsetzung ist bei gewöhnlicher Temperatur vollkommen, es wird neben Hydroxyd basisches Aluminiumsulphat gefällt.

12. Magnesia und Zinnchlorür.

Die Umsetzung ist wahrscheinlich vollkommen, die im Filtrat durch Sublimat sich nachweisen lassenden Spuren Zinn rühren wohl von der geringen Löslichkeit von Zinnhydroxyduls in Chlormagnesium her.

Beim Kochen bildet sich nicht, wie bei der Beryllerde krystallinisches Zinnoxydul.

13. Magnesia und Bleiacetat.

Die Umsetzung bei gewöhnlicher Temperatur sowohl als beim Kochen ist vollkommen.

14. Magnesia und Chlorblei.

Die Umsetzung ist vollkommen schon bei gewöhnlicher Temperatur. A. Voigt[3]) behauptet, Bleiglätte sei in Chlormagnesium löslich, Bleihydroxyd scheint es unter den bei

1) Berthelot, Essai de mecanique chimique VI. 700.
2) Jahresberichte von Kopp-Liebig 1847/48 Seite 961.
3) Chemikerzeitung XIII. 695.

der Umsetzung herrschenden Verhältnissen nicht zu sein, denn es konnte keine Spur Blei im Filtrat nachgewiesen werden.

15. Magnesia und Bleisulphat.

Bei gewöhnlicher Temperatur wird nur das nicht geglühte Bleisulphat vollkommen umgesetzt; das geglühte wird erst durch Kochen, aber dann vollkommen zersetzt.

16. Magnesia und Wismuthnitrat.

Die Umsetzung erfolgt rasch und vollkommen.

17. Magnesiumhydroxyd und Chromalaun.

Die Umsetzung ist vollkommen. Dem Niederschlag kann die Schwefelsäure durch Auswaschen vollkommen entzogen werden.

Kohlensaure Magnesia fällt ebenfalls vollkommen (nach Demançay[1]).

18. Magnesia und Mangansulphat.

Die Umsetzung ist auch beim Kochen unvollkommen; immer lässt sich Mangan auch bei grossem Magnesiaüberschuss im Filtrat nachweisen.

Beim Kochen wird das Gemenge braun durch Oxydation des Manganhydroxyds.

Ein Versuch mit Magnesiumhydroxyd verlief ebenso.

Döbereiner[2]) will vollkommene Umsetzung durch Kochen erzielt haben.

19. Magnesia und Ferrosulphat.

Die Umsetzung ist vollkommen schon bei gewöhnlicher Temperatur. Das Filtrat ist ganz eisenfrei. Kohlensaure Magnesia fällt nach Marchand und Scheerer[3]) erst beim Kochen vollkommen. Die Einwirkung der Magnesia auf Ferrisalze ist bekannt: es tritt vollkommene Fällung ein.

---

1) Annal. Pharm. et Chemie 11. 240.

2) Gmelin-Kraut, 6. Aufl. 1886 II. 1, Seite 430.

3) ebenda.

20. Magnesia und Cobaltonitrat.

Die Verdrängung ist vollkommen bei gewöhnlicher Temperatur und beim Kochen. Das Filtrat ist farblos und frei von Cobalt.

21. Magnesia und Nickelsulphat.

Auch diese Umsetzung ist vollkommen bei gewöhnlicher Temperatur und beim Kochen.

22. Magnesia und Platinchlorid.

Bei gewöhnlicher Temperatur findet keine Einwirkung statt, beim Kochen findet vollkommene Umsetzung statt, das Filtrat ist farblos; die Spuren Platin, die sich darin durch Jodkalium nachweisen lassen, rühren wahrscheinlich von in Lösung gegangenen Platinhydroxyd her.

23. Magnesia und Palladiumchlorid.

Bei gewöhnlicher Temperatur findet nur theilweise Einwirkung statt, beim Kochen ist sie vollständig; Spuren Palladiums, die sich im Filtrat durch Jodkalium nachweisen lassen, können als von gelöstem Palladiumhydroxyd herrührend angenommen werden.

Magnesiumoxyd und Magnesiumhydroxyd verdrängen aus folgenden Salzen in wässeriger Lösung den positiven Bestandtheil vollkommen theils als Oxyd, theils als Hydroxyd und theils als basisches Salz:

Aus	Berylliumsulphat	—	Berylliumhydroxyd.
„	Zinksulphat	—	Zinkhydroxyd.
„	Cadmiumsulphat	—	Cadmiumhydroxyd.
„	Kupfersulphat	—	Kupferhydroxyd.
„	Kupferchlorür	—	Kupferoxydul.
„	Kupferjodür	—	Kupferoxydul.
„	Aluminiumsulphat	—	Aluminiumhydroxyd u. bas. Salz.
„	Bleiacetat	—	Bleihydroxyd.
„	Bleichlorid	—	„
„	Bleisulphat	—	„

Aus Wismuthnitrat — Wismuthhydroxyd.
„ Chromisulphat — Chromihydroxyd.
„ Ferrosulphat — Ferrohydroxyd.
„ Forrisulphat — Ferrihydroxyd u. basisches Salz.
„ Cobaltnitrat — Cobaltohydroxyd.
„ Nickelsulphat — Nickelhydroxyd.

Unvollkommene Umsetzung, die durch die Annahme einer geringen Löslichkeit des deplazirten Hydroxyds oder Oxyds im Magnesiasalz als vollkommen angesehen werden kann, findet statt bei: Quecksilberchlorid, Mercuronitrat, Silbernitrat, Zinnchlorür, Platinchlorid, Palladiumchlorid.

Unvollkommen ist die Einwirkung auf Mangansulphat; sehr gering die auf Chlorsilber.

Umgekehrt verdrängt Silberoxyd — Magnesiumhydroxyd aus Chlormagnesium.

In allen diesen Fällungen verhält sich die Magnesia aktiver als Baryumcarbonat; während dieses die Oxyde der Formel MO grösstentheils erst beim Kochen fällt, verdrängt dieselben die Magnesia meist schon bei gewöhnlicher Temperatur; ausserdem zersetzt die Magnesia Silbernitrat, Quecksilberchlorid, Platinchlorid, Palladiumchlorid, wozu Baryumcarbonat nicht befähigt ist.

Wir heben noch hervor, dass die Magnesia die Salze der ganzen Gruppe B der zweiten Familie sowie des Berylliums aus ihren wässerigen Lösungen als Oxyde fällt.

III. Von der Einwirkung des Zinkoxyds, beziehungsweise Zinkhydroxyds.

Zu den meisten Umsetzungen wurde Zinkoxyd verwendet, da sich in Beziehung auf die Einwirkung kein Unterschied zwischen diesem und gefälltem Zinkhydroxyd wahrnehmen liess.

1. Zinkhydroxyd und Berylliumsulphat.

Die Umsetzung ist bei gewöhnlicher Temperatur und beim Kochen vollkommen. Wir sehen oben (Seite 4), dass Berylliumhydroxyd nicht auf Zinksulphat einwirkt.

2. Zinkoxyd und Cadmiumsulphat.

Bei gewöhnlicher Temperatur findet keine Einwirkung statt. Durch Kochen tritt eine spärliche Umsetzung ein; das Filtrat enthält dann Spuren Zinks, ebenso der Rückstand Spuren Cadmiums.

3. Zinkoxyd und Magnesiumsulphat.

Es findet keine Einwirkung statt, auch nicht beim Kochen. Magnesia fällt dagegen Zinksulphat. (Siehe Seite 9.)

4. Zinkhydroxyd und Quecksilberchlorid.

Nach der Digestion bei gewöhnlicher Temperatur lässt sich im Filtrat neben Quecksilber etwas Zink nachweisen; bei einem Versuch bildete sich eine kleine Menge eines schwarzen krystallinischen schweren Körpers, der isolirt werden konnte, und dessen qualitative Analyse seine Zusammensetzung aus Quecksilber, Zink und Chlor ergab; bei zwei weiteren Versuchen bildete er sich nicht. Körper von derselben qualitativen Zusammensetzung erhielten wir bei der Einwirkung von Quecksilberoxyd auf Zinkchlorid in solcher Menge, dass quantitative Analysen, wie später mitgetheilt wird, ausgeführt werden konnten. Kochen der Mischung bewirkt keine andere Umsetzung.

5. Zinkoxyd und Mercuronitrat.

Die Mischung wird sofort schwarz und bleibt es auch beim Kochen. Das Filtrat enthält, wie bei der Einwirkung von Berylliumoxyd oder Magnesiumoxyd, Spuren Quecksilber als Oxyd, ebenso der Rückstand metallisches Quecksilber und Quecksilberoxyd.

6. Zinkoxyd und Kupfersulphat.

Die Umsetzung ist bei gewöhnlicher Temperatur und beim Kochen vollkommen, das Filtrat enthält Zinksulphat, kein Kupfer, der Rückstand ist bläulich.

7. Zinkoxyd und Kupferchlorür.

Schon bei gewöhnlicher Temperatur tritt Umsetzung ein, die aber durch sechsstündiges Kochen nicht vollkommen wird.

Das Filtrat enthält Chlorzink; der Rückstand ist röthlich, enthält Kupferoxydul und Chlor, das durch Auswaschen mit heissem Wasser nicht zu entfernen ist, also vom unzersetzten Kupferchlorür stammt.

8. Zinkoxyd und Kupferjodür.

Bei gewöhnlicher Temperatur tritt nur eine geringe Umsetzung ein; dieselbe wird auch durch Kochen nur wenig vermehrt.

9. Zinkoxyd und Silbernitrat.

Es findet Einwirkung statt sowohl bei gewöhnlicher Temperatur als beim Kochen, aber ganz unvollkommen.

Operirt man im Dunkeln, so wird die Mischung bei gewöhnlicher Temperatur nur hellbraun; im Licht dagegen wird das Gemenge namentlich an den Stellen, wo es mit der Luft in Berührung kommt, schwarz.

Im Filtrat findet sich Zink neben Silber, setzt man zum Nachweis von Silber Salzsäure zu, so verschwindet der entstehende Niederschlag sofort wieder, weil, wie sich durch andere Versuche herausstellte, Chlorsilber in Zinknitrat löslich ist; ebenso löst sich Chlorsilber in Quecksilbernitrat.

Dem Rückstand lässt sich nach der Einwirkung bei gewöhnlicher Temperatur durch Ammoniak Silberoxyd entziehen; dem beim Kochen entstandenen schwarzen Rückstand entzieht Ammoniak nur sehr wenig Silberoxyd, welches sich durch das Kochen in Silber und Sauerstoff gespalten hatte.

10. Zinkoxyd und Chlorsilber.

Bei gewöhnlicher Temperatur findet keine Einwirkung statt, eine minimale beim Kochen.

11. Zinkoxyd und Aluminiumsulphat.

Die Umsetzung ist vollkommen schon bei gewöhnlicher Temperatur. Der Rückstand enthält basisches Aluminiumsulphat.

12. Zinkoxyd und Zinnchlorür.

Die Umsetzung ist bei gewöhnlicher Temperatur und beim Kochen vollkommen; das Filtrat enthält keine Spur

Zinn; bei der Magnesia waren Spuren zu finden, so dass der Schluss, dass Stannohydroxyd in Chlormagnesium löslich ist, gerechtfertigt ist.

13. Zinkoxyd und Bleiacetat.

Die Umsetzung ist unvollkommen, sowohl bei gewöhnlicher Temperatur als beim Kochen; im Filtrat und im Rückstand finden sich Blei und Zink nebeneinander.

14. Zinkoxyd und Chlorblei.

Auch diese Umsetzung ist unvollkommen; das Waschwasser enthält immer Chlorblei.

15. Zinkoxyd und Bleisulphat.

Die Einwirkung ist bei gewöhnlicher Temperatur und beim Kochen sehr gering, auch bei Anwendung nicht geglühten Bleisulphats. Bei der Prüfung des Rückstandes auf unverändertes Bleisulphat zeigte sich, dass Bleisulphat in Zinkacetat löslich ist; mit Essigsäure lässt sich daher Bleisulphat von Zinkoxyd nicht trennen, wohl aber mit ziemlicher verdünnter Salzsäure.

16. Zinkoxyd und Wismuthnitrat.

Umsetzung ist vollkommen bei gewöhnlicher Temperatur und beim Kochen.

17. Zinkoxyd und Chromalaun.

Die Umsetzung ist bei gewöhnlicher Temperatur und beim Kochen vollkommen. Dem Rückstand kann durch Auswaschen die Schwefelsäure vollständig entzogen werden.

18. Zinkoxyd und Mangansulphat.

Nach zwölfstündiger Einwirkung bei gewöhnlicher Temperatur war eine ganz kleine Umsetzung zu konstatiren; das Filtrat enthält neben Mangan wenig Zink man setzt etwas Salzsäure zu, dann Natriumacetat im Ueberschuss und behandelt mit Schwefelwasserstoff — es entsteht eine leichte weisse Fällung; der Rückstand enthält Mangan.

Durch Kochen wird die Einwirkung vermehrt, aber selbst sechstägiges Kochen hat keine vollkommene Umsetzung zur Folge; das Gemenge wird dann durch Oxydation des Manganhydroxyds braun. Ein Versuch mit Zinkhydroxyd zeigte, dass es ebenso wirkte.

19. Zinkoxyd und Ferrosulphat.

Der Umsatz ist bei gewöhnlicher Temperatur und beim Kochen vollkommen. Der Rückstand ist zuerst bläulich, beim Kochen nimmt er eine dunkle Färbung an, ferner enthält er durch Waschen nicht zu entfernende Schwefelsäure, also basisches Salz.

Die Einwirkung des Zinkoxyds auf Ferrisulphat ist bekannt. Der Rückstand enthält ebenfalls durch Waschen nicht zu entfernende Schwefelsäure.

20. Zinkoxyd und Cobaltnitrat.

Es findet nur eine theilweise Umsetzung sowohl bei gewöhnlicher Temperatur als beim Kochen statt. Das röthliche Filtrat enthält Zink neben Cobalt; der Rückstand dasselbe.

21. Zinkoxyd und Nickelsulphat.

Die Umsetzung ist bei gewöhnlicher Temperatur und beim Kochen fast vollständig.

22. Zinkoxyd und Platinchlorid.

Die Berührung bei gewöhnlicher Temperatur ist ohne Einfluss. Beim Kochen findet Einwirkung statt in demselben Masse, wie bei Magnesia und Berylliumhydroxyd. Im Filtrat sind Spuren Platin durch Jodkalium nachzuweisen.

23. Zinkoxyd und Palladiumchlorid.

Eine kleine Einwirkung findet schon bei gewöhnlicher Temperatur statt; durch Kochen wird sie beinahe vollkommen; das Filtrat ist farblos, wird aber durch Kaliumjodid röthlich gefärbt.

Zinkoxyd bezw. Zinkhydroxyd fällen somit den elektropositiven Bestandtheil aus folgenden Salzen vollkommen aus:

Aus Berylliumsulphat — Berylliumhydroxyd.
„ Kupfersulphat — Kupferhydroxyd.
„ Aluminiumsulphat — Hydroxyd und basisches Salz.
„ Zinnchlorür — Stannohydroxyd.
„ Wismuthnitrat — Wismuthhydroxyd.
„ Chromisulphat — Chromihydroxyd.
„ Ferrosulphat — Ferrohydroxyd u. basisch. Ferrisalz.
„ Ferrisulphat — Hydroxyd und basisches Salz.

Beinahe vollkommene Umsetzung, die man durch die Annahme einer geringen Löslichkeit des gefällten Oxyds oder Hydroxyds im Zinksalz als vollkommen ansehen kann, findet bei folgenden Salzen statt: Mercuronitrat, Nickelsulphat, Platinchlorid und Palladiumchlorid.

Theilweise Umsetzung findet statt mit folgenden Salzen: Kupferchlorür, Silbernitrat, Bleiacetat, Bleichlorid und Cobaltnitrat.

Nur sehr wenig beeinflusst werden: Cadmiumsulphat, Quecksilberchlorid, Kupferjodür, Chlorsilber, Bleisulphat und Mangansulphat.

Bei Magnesiumsulphat findet keine Einwirkung statt.

Das Zinkoxyd ist basischer als das Berylliumoxyd, bleibt aber hinter der Magnesia weit zurück und in den meisten Fällen auch hinter dem Baryumcarbonat; es übertrifft das letztere nur in der Einwirkung auf Platin- und Palladiumchlorid, welche Baryumcarbonat nicht fällt, ferner durch die Verdrängung der Ferrosalze schon in der Kälte, was bei Baryumcarbonat erst in der Hitze eintritt, und durch die Einwirkung auf Silbernitrat, welches von Baryumcarbonat auch beim Kochen nicht verändert wird. Dagegen fällt Baryumcarbonat die vom Zinkoxyd nur theilweise beeinfluss-

ten Salze des Mangans, Cadmiums, Bleis, Cobalts, Nickels, schliesslich fällt es die Zinksalze selbst[1]).

Da Kupfersulphat in der Kälte vollkommen vom Zinkoxyd gefällt wird, Cadmiumsulphat aber nicht, ist eine hierauf beruhende Trennung von Kupfer und Cadmium möglich, desgleichen eine solche von Cadmium und Wismuth, da dieses letztere von Zinkoxyd vollkommen gefällt wird.

IV. Von der Einwirkung des Cadmiumhydroxyds.

Zu diesen Versuchen wurde mit Alkali aus Cadmiumsulphat gefälltes Hydroxyd benützt; die letzten Reste schwefelsauren Alkalis konnten demselben auch durch kochendes Wasser nicht entzogen werden, eine Beobachtung, die auch Follenius gemacht hat[2]). Diese Verunreinigung beeinträchtigt die Umsetzungen nicht, musste aber natürlich bei der Untersuchung in Betracht gezogen werden.

1. Cadmiumhydroxyd und Berylliumsulphat.

Die Umsetzung ist schon bei gewöhnlicher Temperatur vollkommen. Das Filtrat enthält nur Cadmiumsulphat.

Beryllerde wirkt nicht auf Cadmiumsulphat ein.

2. Cadmiumhydroxyd und Magnesiumsulphat.

Es findet keine Umsetzung statt weder bei gewöhnlicher Temperatur noch beim Kochen; Magnesia fällt dagegen Cadmiumsulphat.

3. Cadmiumhydroxyd und Zinksulphat.

Die Umsetzung ist bei gewöhnlicher Temperatur sowohl als beim Kochen eine beinahe vollkommene; das Filtrat enthält neben Cadmiumsulphat nur Spuren Zink.

Eine geringe Einwirkung des Zinkoxyds auf Cadmium-

---

1) Die genannten Einwirkungen des Baryumcarbonats stammen aus H. Rose, Analytische Chemie 1851.

2) Zeitschrift für analytische Chemie XIII. 281.

sulphat wurde oben konstatirt; es ist daher erklärlich, dass auch Cadmiumhydroxyd Zinksulphat nicht vollkommen fällt.

4. Cadmiumhydroxyd und Quecksilberchlorid.

Beim Zusammenbringen nahm die Mischung sofort eine rothe Farbe an, welche aber rasch wieder verschwand. Im Filtrat findet sich Quecksilberchlorid, aber kein Cadmium. (Die ausgewaschenen Schwefelmetalle werden mit Salpetersäure behandelt und das verdünnte Filtrat mit Schwefelwasserstoff.)

Der Rückstand enthielt kein Quecksilber (Zinnchlorür). Durch Kochen scheint eine besondere Reaktion stattzufinden: Das Filtrat enthält wieder blos Sublimat, dagegen ist der Rückstand durch Auswaschen vom Chlor nicht zu befreien, ebenso enthält er Quecksilber. Es hatte sich möglicherweise einer jener Körper gebildet, welche bei der Einwirkung von Cadmiumchlorid auf Quecksilberoxyd erhalten wurden.

5. Cadmiumhydroxyd und Mercuronitrat.

Die Reaktion verläuft so, wie die entsprechende durch Magnesia und Zinkoxyd bewirkte: im Filtrat finden sich Spuren Quecksilber neben Cadmiumnitrat.

6. Cadmiumhydroxyd und Kupfersulphat.

Die Umsetzung ist bei gewöhnlicher Temperatur und beim Kochen vollkommen.

7. Cadmiumhydroxyd und Kupferchlorür.

Bei gewöhnlicher Temperatur sowohl als beim Kochen ist die Umsetzung unvollkommen. Der Rückstand ist zwar roth vom Kupferoxydul, aber er enthält durch heisses Wasser nicht zu entfernendes Chlor, also unzersetztes Kupferchlorür.

8. Cadmiumhydroxyd und Kupferjodür.

Die Einwirkung bei gewöhnlicher Temperatur ist mässig: das Filtrat enthält wenig Cadmiumjodid. Durch Kochen wird die Einwirkung etwas vermehrt.

9. Cadmiumhydroxyd und Silbernitrat.

Sowohl bei gewöhnlicher Temperatur als beim Kochen ist die Umsetzung unvollkommen; arbeitet man im Dunkeln, so ist der Rückstand bräunlich und in Ammoniak vollkommen löslich, also Silberoxyd.

Im Licht und beim Kochen ist der Rückstand schwarz und dann ist in Ammoniak der schwarze Körper nur zum Theil löslich, das Silberoxyd war daher wie bei der Einwirkung der Magnesia und des Zinkoxyds theilweise zersetzt worden.

10. Cadmiumhydroxyd und Chlorsilber.

Bei gewöhnlicher Temperatur findet kein Umsatz statt, beim Kochen ein sehr bescheidener: das Filtrat enthält etwas Cadmiumchlorid.

11. Cadmiumhydroxyd und Aluminiumsulphat.

Substitution ist vollkommen bei gewöhnlicher Temperatur und beim Kochen. Die Gegenwart von Schwefelsäure im Rückstand beweist nicht die Anwesenheit von basischem Salz, weil das verwendete Cadmiumhydroxyd etwas schwefelsaures Alkali enthält; dennoch macht die Analogie mit Berylliumoxyd, Magnesia, Zinkoxyd wahrscheinlich, dass auch durch Cadmiumhydroxyd basisches Aluminiumsulphat fällt.

12. Cadmiumhydroxyd und Zinnchlorür.

Die Umsetzung ist schon bei gewöhnlicher Temperatur vollkommen, ebenso beim Kochen Das Filtrat enthält nur Cadmiumchlorid nicht Zinn.

13. Cadmiumhydroxyd und Bleiacetat.

Die Umsetzung ist bei gewöhnlicher Temperatur vollkommen; das Filtrat ist frei von Blei. Kocht man, so lassen sich im Filtrat Spuren Blei nachweisen, was auf etwas in Cadmiumacetat gelöstes Bleihydroxyd zurückzuführen sein wird.

14. Cadmiumhydroxyd und Bleichlorid.

Die Umsetzung ist bei gewöhnlicher Temperatur und

beim Kochen vollkommen. Das Filtrat enthält keine Spur Blei. Im Cadmiumchlorid ist somit Bleihydroxyd unlöslich.

15. Cadmiumhydroxyd und Bleisulphat.

Zwölfstündige Einwirkung bei gewöhnlicher Temperatur genügt nicht zur vollkommenen Umsetzung des nicht gelösten Bleisulphats.

Sechsstündiges Kochen bewirkt vollkommene Umsetzung: der Rückstand ist in sehr verdünnter Salzsäure vollkommen und rasch löslich; die Gegenwart von Schwefelsäure im Rückstand wäre kein Beweis für das Vorhandensein unzersetzten Bleisulphats aus den bei der Einwirkung des Cadmiumhydroxyds auf Alumiumsulphat angeführten Gründen.

16. Cadmiumhydroxyd und Wismuthnitrat.

Der Umsatz ist vollkommen bei gewöhnlicher Temperatur und beim Kochen.

17. Cadmiumhydroxyd und Chromalaun.

Umsetzung ist vollkommen bei gewöhnlicher Temperatur und beim Kochen.

18. Cadmiumhydroxyd und Mangansulphat.

Bei gewöhnlicher Temperatur ist die Umsetzung eine mässige; durch Kochen wird sie beinahe vollkommen: nur Spuren Mangan finden sich noch im Filtrat. Der Rückstand wird beim Kochen durch Oxydation des Manganohydroxyds braun.

19. Cadmiumhydroxyd und Ferrosulphat.

Die Umsetzung bei gewöhnlicher Temperatur und beim Kochen ist entweder unvollständig oder Ferro- und Ferrihydroxyd (bei der Einwirkung auf Ferrisulphat zeigt sich dasselbe) sind in Cadmiumsulphat in Spuren löslich. Das Filtrat enthält nämlich Spuren Eisen.

20. Cadmiumhydroxyd und Ferrisulphat.

Die Umsetzung ist vollkommen, aber es lassen sich im Filtrat wieder Spuren Eisen nachweisen.

21. Cadmiumhydroxyd und Cobaltonitrat.

Es findet sowohl beim Kochen als bei gewöhnlicher Temperatur eine theilweise Umsetzung statt.

22. Cadmiumhydroxyd und Nickelsulphat.

Bei gewöhnlicher Temperatur ist die Umsetzung unvollkommen, sie wird aber beim Kochen vollkommen.

23. Cadmiumhydroxyd und Platinchlorid.

Eine mässige Einwirkung findet schon bei gewöhnlicher Temperatur statt, eine vollkommene durch Kochen. Das Filtrat ist vollkommen frei von Platin; Platinhydroxyd scheint in Cadmiumchlorid unlöslich zu sein; in Berylliumchlorid, Magnesiumchlorid, Zinkchlorid löste es sich in Spuren.

24. Cadmiumhydroxyd und Palladiumchlorid.

Bei gewöhnlicher Temperatur ist die Umsetzung fast vollkommen, sie wird es durch Kochen. Das Filtrat ist frei von Palladium.

Cadmiumhydroxyd scheidet somit aus folgenden Salzen den elektropositiven Bestandtheil vollkommen aus:

Aus Berylliumsulphat — Berylliumhydroxyd.
„ Kupfersulphat — Kupferhydroxyd.
„ Aluminiumsulphat — Hydroxyd und basisches Salz.
„ Zinnchlorür — Stannohydroxyd.
„ Bleichlorid — Bleihydroxyd.
„ Bleisulphat — „
„ Wismuthnitrat — Wismuthhydroxyd.
„ Chromisulphat — Chromihydroxyd.
„ Nickelsulphat — Nickelhydroxyd.
„ Platinchlorid — Platinhydroxyd.
„ Palladiumchlorid — Palladiumhydroxyd.

Für folgende Salze kann ebenfalls vollkommene Umsetzung angenommen werden, da es wahrscheinlich ist, dass das ausgeschiedene Oxyd oder Hydroxyd in Cadmiumsalz nicht unlöslich ist: Mercuronitrat, Bleiacetat, Ferrosulphat und Ferrisulphat.

Beinahe vollkommene Umsetzung findet statt bei: Zinksulphat, Mangansulphat.

Theilweise Einwirkung findet statt bei: Kupferchlorür, Kupferjodür, Silbernitrat, Cobaltnitrat.

Eine geringe Veränderung erleiden: Chlorsilber, Quecksilberchlorid.

Gar nicht beeinflusst wird Magnesiumsulphat.

Man sieht, das Cadmiumhydroxyd nähert sich in seinen basischen Eigenschaften der Magnesia, es übertrifft allen untersuchten Salzen gegenüber das Zinkoxyd; Salze, wie Bleisulphat, die dieses kaum angreift, setzt Cadmiumhydroxyd vollkommen um; ausserdem fällt es die Zinksalze selbst.

Auffallend ist, dass Baryumcarbonat Cadmium-Salze[1]) schon in der Kälte, Zinksalze nach Dereaçay[2]) erst beim Erwärmen fällen soll.

Die Abnahme der Basizität einerseits vom Magnesiumhydroxyd bis zum Berylliumhydroxyd, unter den Hydroxyden: Magnesiumhydroxyd, Cadmiumhydroxyd, Zinkhydroxyd, Berylliumhydroxyd, andererseits vom Maganhydroxyd bis zum Ferrohydroxyd unter den Hydroxyden: Manganohydroxyd, Cobaltohydroxyd, Nickelhydroxyd, Ferrohydroxyd geht aus folgender Zusammenstellung der bisher beobachteten Umsetzungen hervor:

1) Graham-Otto, 5. Aufl. II. 3. Seite 826.
2) G. Heppe, Chemische Reaktionen. Seite 380.

	Mangan-sulphat	Cobalto-nitrat	Nickel-sulphat	Ferro-sulphat
Magnesiumhydroxyd fällt	beinahe vollkommen	— vollkommen	— vollkommen	— vollkommen
Cadmiumhydroxyd fällt	beinahe vollkommen	— theilweise	— vollkommen	— vollkommen
Zinkhydroxyd fällt	sehr mässig	— theilweise	— beinahe vollkommen	— vollkommen
Berylliumhydroxyd fällt	nicht	— nicht	— nicht	— unvollkommen.

V. Von der Einwirkung des Quecksilberoxyds.

Zu diesen Versuchen wurde das gefällte Quecksilberoxyd verwendet.

Die Einwirkung des Quecksilberoxyds auf Salze, namentlich Chloride verschiedener Metalle wurde hauptsächlich von H. Rose 1859, und von J. Fanberg 1864 untersucht; doch stimmen ihre Angaben keineswegs überein, worauf wir unten zurückkommen werden. Neuerdings haben sich G. André, Klinger und einige andere damit beschäftigt. Wir beschränkten uns darauf, die Einwirkung auf die Sulphate und Chloride des Berylliums, Magnesiums, Zinks und Cadmiums zu prüfen, wobei wir die Bildung von Verbindungen eines Quecksilberoxychlorids mit diesen Metalloxyden beobachteten.

1. Quecksilberoxyd und Berylliumsulphat.

Bei gewöhnlicher Temperatur findet nur eine geringe Veränderung statt, das Filtrat enthält nur Berylliumsulphat, kein Quecksilber, dagegen enthält der Rückstand durch Auswaschen nicht zu entfernende Schwefelsäure und wenig Beryllium.

Hieraus kann man schliessen, dass Einwirkung in der Art stattfand, dass sich direkt unlösliches basisches Quecksilbersulphat und Berylliumhydroxyd bildete.

Beim Kochen geht etwas Quecksilbersulphat in Lösung

und zugleich wird die Umsetzung fast vollkommen; denn das Filtrat enthält nur noch Spuren Beryll; der Rückstand verhält sich wie der bei gewöhnlicher Temperatur erhaltene.

2. Quecksilberoxyd und Magnesiumsulphat.

Es findet in der Kälte sowohl als beim Kochen eine geringe Umsetzung statt. Das Filtrat enthält etwas Quecksilber, der Rückstand etwas Magnesia und durch Waschen nicht zu entfernende Schwefelsäure, was auf basisches Quecksilbersulphat hinweisst. Da das Quecksilberoxyd in Wasser etwas löslich ist, beweist die Reaktion im Filtrat keine Umsetzung. H. Rose[1]) behauptet, es finde gar keine Einwirkung statt.

3. Quecksilberoxyd und Zinksulphat.

Eine geringe Umsetzung findet bei gewöhnlicher Temperatur und beim Kochen statt. Nach H. Rose[2]) wird Zinksulphat durch Quecksilberoxyd gar nicht verändert; es war aber Quecksilber deutlich im Filtrat sowohl durch Schwefelwasserstoff, als durch Zinnchlorür nachzuweisen, ebenso Zink im Rückstand.

4. Quecksilberoxyd und Cadmiumsulphat.

Es scheint keine Umsetzung einzutreten, auch nicht beim Kochen; im Rückstand konnte kein Cadmium nachgewiesen werden (das Schwefelmetall wurde mit Salpetersäure behandelt, das Filtrat verdünnt und Schwefelwasserstoffwasser zugesetzt); das Filtrat gab minimale Quecksilberreaktion, was auf die Löslichkeit des Quecksilberoxyds zurückgeführt werden kann.

Das Berylliumhydroxyd zeigt sich auch hier wieder als die schwächste Basis der zweiten Familie: Das Berylliumsulphat ist das einzige Sulphat der zweiten Familie, das durch Quecksilberoxyd fast ganz zersetzt wird.

---

1) Poggendorfs Annalen, 107. 299.

2) ebenda.

5. Quecksilberoxyd und Berylliumchlorid.

Bei grossem Quecksilberoxyd-Ueberschuss findet beim Kochen vollkommene Umsetzung statt. Die Reaktion verläuft sehr wahrscheinlich folgendermassen: zuerst findet Umsetzung statt im Sinne: $HgO + BeCl_2 + H_2O = HgCl_2 + Be(OH)_2$. Das hiebei entstehende Quecksilberchlorid verbindet nun sowohl bei gewöhnlicher Temperatur als beim Kochen sich mit dem vorhandenen Quecksilberoxyd zu verschiedenen Quecksilberoxychloriden. Dadurch wird aber Quecksilberoxyd der Einwirkung auf Berylliumchlorid entzogen und ein grosser Quecksilberoxyd-Ueberschuss ist nöthig zur vollkommenen Umsetzung.

Bei drei in der Hitze ausgeführten Versuchen bildeten sich schwere krystallinische Körper, die mechanisch getrennt werden konnten. Sie wurden ausgewaschen, getrocknet und näher untersucht.

Die qualitative Prüfung ergab bei allen: Quecksilber, Chlor und Beryllium, welch letzteres nicht mechanisch beigemischt sein konnte, da die Körper sich unter dem Mikroskope bei starker Vergrösserung als einheitlich erwiesen.

Die quantitative Analyse zeigte, dass zwei der Körper identisch waren, dass aber der dritte eine andere Zusammensetzung hatte.

Verbindung ($HgCl_2$. 4HgO. BeO. H_2O).

Dieser Formel entsprach der dritte Körper. Deselbe ist dunkelbraun, krystallinisch, wenig löslich in Wasser, langsam in verdünnter Salzsäure oder Salpetersäure. Unter dem Mikroskop stellt er dünne durchsichtige hellbraune Plättchen dar, welche in dicker Schichte undurchsichtig sind. Beim Erhitzen entweicht, ohne dass der Körper schmilzt, zuerst Sublimat, wobei ein rothes Pulver (Quecksilberoxyd) zurückbleibt; erhitzt man stärker, so wird auch das Quecksilberoxyd zersetzt und verflüchtigt, und reine chlorfreie Beryllerde bleibt zurück, ein Verhalten, das zur quantitaven Bestimmung derselben benützt wurde.

Bei der Gewichtsanalyse wurde das Quecksilber als Schwefelquecksilber in salzsaurer Lösung gefällt und als solches gewogen; im Filtrat das Beryllium mit Ammoniak gefällt und als Berylliumoxyd bestimmt, wobei Werthe erhalten wurden, welche mit den durch Glühen der Verbindung (siehe oben) erhaltenen gut übereinstimmten.

Das Chlor wurde als Chlorsilber bestimmt; dazu war es jedoch nöthig, die salpetersaure Lösung des Körpers mit Natriumacetat zu übersättigen, weil Chlorsilber in Quecksilbernitrat ziemlich löslich ist, in Quecksilberacetat aber so gut wie unlöslich ist, was Vebray[1]) konstatirt hat. — Der Körper erträgt ohne Veränderung und Gewichtsabnahme ein längeres Erhitzen bis auf 130°; erhitzt man stärker, so scheint Sublimat zu entweichen, denn eine Quecksilberbestimmung des Rückstandes ergab kleinere Werthe. Eine Wasserbestimmung war daher leider nicht möglich.

Die Resultate der Analyse sind:

	Gefunden:	Berechnet für:	
		$HgCl_2$. HgO. BeO. H_2O	
Hg	84,53 – 84,80%	—	84,88%
Cl	6,50—6,55%	—	6,03%
Be	0,88—0,90%	—	0,78%

Eine Stütze dafür, dass dieser Körper vorliegt, ist die von Millon und Ronchet[2]) gemachte Beobachtung, dass beim Kochen vieler Quecksilberoxychloride das Quecksilberoxychlorid von der Zusammensetzung $4HgO.\ HgCl_2$ entsteht; an dieses braucht sich dann nur ein Molekül Berylliumhydroxyd anzulagern.

Der zu hohe Chlor- und Beryllium-Gehalt lässt auf eine Verunreinigung mit Berylliumchlorid schliessen, das nicht weggewaschen war; die, wenn auch geringe Löslichkeit des Körpers in Wasser lässt nämlich nicht erkennen, ob das sich im Waschwasser findende Chlor vom Berylliumchlorid oder vom Körper selbst herrührt.

---

1) Comptes rendus 70. 995.

2) Graham-Otto, 5. Aufl. VI. 3. 1084.

Die beiden anderen Körper verhielten sich in jeder Beziehung wie der abgehandelte, nur die Analyse ergab andere und zwar folgende Zahlen:

	Der erste:		Der zweite:
Hg	86,56—86,61%	—	86,20—86,16%
Cl	6,65—6,70%	—	6,95—6,94%
Be	0,38—0,39%	—	0,44—0,42%.

Diese Zusammensetzung stimmt am meisten zu einer Verbindung von zwei Molekülen des Quecksilberoxychlorids mit einem Molekül Berylliumhydroxyd also der Verbindung: $(4HgO.\ HgCl_2)_2\ Be(OH)_2$, welche folgende Werthe ergibt:

Hg	86,46%
Cl	6,14%
Be	0,39%.

Es ist aber auch möglich, dass eine Mischung des vorhergehenden Körpers mit dem Quecksilberoxychlorids vorliegt; dann ist es allerdings auffallend, dass diese Mischung zweimal von so ähnlicher Zusammensetzung erhalten wurde.

---

6. Quecksilberoxyd und Magnesiumchlorid.

Es findet bei gewöhnlicher Temperatur eine kleine Umsetzung statt, beim Kochen wird sie vermehrt. H. Rose[1]) will auch beim Kochen nur eine „höchst geringe Spur Quecksilberoxychlorid“ beobachtet haben. Der sich bei unserem Versuch in der Hitze ausscheidende Körper zeigte eine Zusammensetzung aus Quecksilber, Chlor und Magnesium; allein seine Menge genügte nicht zu einer quantitativen Prüfung. Die Darstellung vermuthlich desselben Körpers, jedenfalls aber eines Analogens des oben erhaltenen Berylliumquecksilberoxychlorids, gelang uns durch Kochen von Magnesiumhydroxyd und Quecksilberoxyd mit Sublimatlösung. Der Körper war krystallinisch und leicht zu isoliren. Die mikroskopische Prüfung liess keinen Fremdkörper erkennen.

---

1) Poggendorfs Annalen, 107. 299.

Verbindung ($4Hg.\ O.HgCl_2.\ MgO.\ H_2O$).

Aeusserlich und unter dem Mikroskope gleicht dieser Körper dem Berylliumquecksilberoxychlorid in jeder Beziehung. Im Wasser ist er wenig löslich, langsam in verdünnter Salzsäure oder Salzpetersäure. Beim Erhitzen verhält er sich analog dem Berylliumquecksilberoxychlorid. Die einzelnen Bestandtheile wurden wie oben bestimmt, die Magnesia wieder durch Glühen der Verbindung, wobei sie chlorfrei zurückblieb.

	Gefunden:	Berechnet für: $4HgO.HgCl_2.MgO.H_2O$.
Hg	83,47—83,63%	— 83,82%
Cl	6,21—6,24%	— 5,95%
Mg	2,21—2,24%	— 2,01%

Man kann annehmen, dass eine kleine Verunreinigung mit Magnesiumchlorid vorliegt.

7. Quecksilberoxyd und Zinkchlorid.

Die Einwirkung erfolgt in derselben Art, wie die des Quecksilberoxyds auf Berylliumchlorid; durch grossen Quecksilberoxyd-Ueberschuss kann man beim Kochen vollkommene Verdrängung des Zinkoxyds erreichen. H. Rose[1]) behauptet, es bleibe immer etwas Zink in der Lösung.

Auch aus dieser Mischung liess sich ein einheitlicher krystallinischer Körper isoliren, der aus Quecksilber, Chlor und Zink zusammengesetzt war.

Verbindung ($4HgO.\ HgCl_2.\ ZnO$).

Der Körper gleicht in jeder Beziehung den beiden vorhergehenden; nur erscheinen die Krystallplättchen unter dem Mikroskope grösser.

Beim Glühen blieb wieder reines Zinkoxyd zurück, ein Verhalten, das zur Bestimmung des Zinks benützt wurde.

---

1) Poggendorfs Annalen, 107. 300.

	Gefunden:		Berechnet für: 4HgO $HgCl_2$ ZnO
Hg	83,16—83,24	—	82,23%
Cl	6,12—6,18	—	5,84%
Zn	4,80—4,86	—	5,34%.

Hier liegt wahrscheinlich eine Verunreinigung mit Quecksilberchlorid vor, denn der Ueberschuss von Chlor steht zum Ueberschuss des Quecksilbers genau im Verhältniss des Chlors zum Quecksilber im Quecksilberchlorid.

---

8. Quecksilberoxyd und Cadmiumchlorid.

Bei diesen Versuchen wurde stets Quecksilber und Cadmium im Filtrat nebeneinander gefunden, während im Rückstand nie Cadmium nachgewiesen werden konnte; vermuthlich gibt es wasserlösliche Cadmiumquecksilberoxychloride.

Ein krystallinischer Körper war auf diesem Wege nicht zu erhalten, wohl aber durch Kochen von Cadmiumhydroxyd und Quecksilberoxyd mit Quecksilberchloridlösung. Der Körper war mikrokrystallinisch. Unter dem Mikroskop liessen sich hie und da unter den gelben, kleinen Plättchen weisse Theilchen von Cadmiumhydroxyd erkennen. In allen übrigen Beziehungen verhielt er sich, wie die oben erhaltenen Verbindungen.

Bei der Analyse wurde das Cadmium durch Glühen bestimmt, das Quecksilber einmal direkt als solches durch Reduktion mittelst Zinnchlorür, dann indirekt durch Bestimmung der Schwefelmetalle.

	Es wurden erhalten: direkt		indirekt		Berechnet für: 4HgO $HgCl_2$ CdO
Hg	79,40	—	79,87—79,89	—	79,17%
Cl	6,42	—	6,44	—	5,62%
Cd	6,86	—	6,91	—	8,86%.

Für den Körper 4HgO. $HgCl_2$. CdO passen diese Zahlen nicht; es mag eine starke Verunreinigung mit Sublimat oder eine Mischung mit einem anderen Quecksilberoxychlorid vor-

liegen; die Existenz der Verbindung $4HgO.\ HgCl_2.\ CdO$ als Analogen der oben beschriebenen ist immerhin wahrscheinlich.

Was die Konstitution dieser Verbindungen und überhaupt der Quecksilberoxychloride anbelangt, so glauben wir, dass folgende Betrachtung diese Körper ziemlich ungezwungen erklärt.

Für die Verbindungen des Schwefelquecksilbers mit Sublimat findet sich in Graham-Otto VI. 3, Seite 1125 eine aufgelöste Formel, aber ohne Erläuterung. Denkt man sich das Quecksilberoxyd als Quecksilberhydroxyd $Hg(OH)_2$, so erscheint es möglich, dass die durch Substitution einer Hydroxylgruppe durch Chlor entstehende hypothetische Verbindung $Hg\begin{cases}OH\\Cl\end{cases}$ sauren Charakter besitzt; die von St. Mennier[1]) dargestellte Verbindung $2HgO.\ K_2O$ beweisst, dass das Quecksilberoxyd allein schon starken Basen gegenüber die Rolle einer Säure spielt. Wenn man ferner dem unschmelzbaren weissen Präzipitat die Formel $Hg\begin{cases}Mt_2\\Cl\end{cases}$ beilegt, wie es in Graham-Otto z. B. geschieht, so muss die ihr zu Grunde liegende hypothetische Verbindung $Hg\begin{cases}OH\\Cl\end{cases}$ saueren Charakter besitzen.

Wir sehen nun die Quecksilberoxychloride als Quecksilbersalze dieser Chlor-Quecksilbersäure an; da dieselbe einbasisch ist, sind zwei Moleküle nöthig:

$$\begin{matrix}Hg\begin{cases}Cl\\O\end{cases}\\Hg\begin{cases}O\\Cl\end{cases}\end{matrix}\Big\rangle Hg = 2HgO.\ HgCl_2;$$

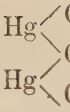
das ist das einfachste bis jetzt dargestellte Quecksilberoxychlorid. Das Anhydrid

$$HgO.\ HgCl_2 = \begin{matrix}Hg\begin{cases}Cl\\O\end{cases}\\Hg\begin{cases}O\\Cl\end{cases}\end{matrix}$$

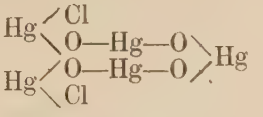
konnte bis jetzt nicht dargestellt werden; man kann es in dem Quecksilberoxychlorid

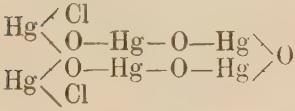
---

1) Jahresberichte Kopp-Liebig, 1865. 277.

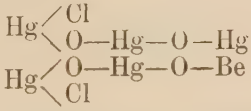
$2HgCl_2$. HgO annehmen:  + $HgCl_2$, wobei das Quecksilberchlorid etwa die Rolle des Krystallwassers spielt.

Die Quecksilberoxychloride von der Formel: $3HgO.\ HgCl_2$; $4HgO.\ HgCl_2$; $5HgO.\ HgCl_2$; $6HgO.\ HgCl_2$ lassen sich folgendermassen darstellen, wobei allerdings lange Ketten entstehen:

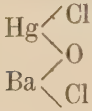


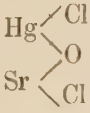


Ersetzt man in der letzten Formel ein Quecksilber-Atom durch ein Atom Beryllium oder Magnesium oder Zink, so drücken die entstehenden Formeln die oben beschriebenen Verbindungen aus, z. B.



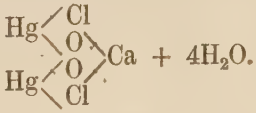
Die Frage, ob die Atome Beryllium, Magnesium, Zink den Platz jeden Quecksilberatoms einzunehmen vermögen, glauben wir bejahen zu können; einmal bilden, Beryllium, Magnesium, Zink ebenfalls Oxychloride, d. h. ihre Hydroxyde werden durch Ersatz eines Hydroxyls durch Chlor sauer, dann erlauben die von G. André[1]) dargestellten Körper $BaCl_2.\ HgO + 6H_2O$; $SrCl_2.\ HgO + 6H_2O$, diesen Schluss: denn man kann ihnen folgende Formel beilegen:





1) Comptes rendus 104. 431.

Klinger[1]) hat einen Körper $CaCl_2 . 2HgO + 4H_2O$ erhalten; dieser hat Aehnlichkeit mit den oben beschriebenen Verbindungen; man kann annehmen, dass er das Calciumsalz der Chlorquecksilbersäure darstellt.



Der Vollständigkeit halber seien noch die in der Literatur sich vorfindenden Angaben über Umsetzungen des Quecksilberoxyds kurz mitgetheilt.

H. Rose[2]) hat folgende Reaktionen konstatirt:

Kupferchlorid wird vollkommen als Kupferoxyd gefällt.

Kupfersulphat wird anfangs gar nicht, erst durch lange Einwirkung verändert, es entstehen basisches Kupfersulphat und basisches Quecksilbersulphat.

Aus Bleichlorid wird Bleioxyd gefällt.

Aus Manganchlorür wird MnO. vollkommen gefällt, zugleich entstehen Quecksilberoxychloride; dasselbe hat J. Volhard[3]) gefunden.

Mangansulphat wird auch durch lange Einwirkung nicht verändert.

Aus Eisenchlorür fällt zunächst Eisenoxydul, dann entstehen basische Ferrichloride und Quecksilberchlorür.

Aus Eisenchlorid wird alles Eisen als Oxyd gefällt; J. Volhard[3]) bestätigt dies.

Eisenammoniakalaun wird nicht verändert.

Nickelchlorür wird vollständig gefällt; Cl. Zimmermann[4]) bestätigt dies.

Nickelsulphat wird nicht verändert.

Cobaltosulphat wird ebenfalls nicht verändert.

Cobaltchlorür wird nur theilweise gefällt, nach Cl. Zimmermann[4]) vollkommen.

1) Berliner Berichte, 1883. 997.

2) Poggendorfs Annalen, 107. 298.

3) Zeitschrift für analyt. Chemie, 1881. 285.

4) Annalen der Chemie, 232. 324.

Nach Cl. Zimmermann[1]) werden Ferrisulphat und Aluminiumsulphat vollkommen gefällt.

J. Fonberg[2]) behauptet, im Gegensatz zu H. Rose[3]), der dies verneint, Quecksilberoxyd wirke auch auf die Chloride der Erdalkalimetalle ein; dass G. André[4]) durch Lösen von Quecksilberoxyd in Chlorbaryum bezw. Chlorstrontium die Körper HgO. $BaCl_2$ + $6H_2O$; HgO. $SrCl_2$ + $6H_2O$ erhalten hat, beweist dass allerdings Umsetzung stattfindet; für Magnesiumchlorid haben wir sie oben festgestellt.

Folgende Chloride verdrängt das Quecksilberoxyd vollkommen aus ihrer Lösung: Berylliumchlorid, Zinkchlorid, Kupferchlorid, Bleichlorid, Manganchlorür, Eisenchlorür, Eisenchlorid, Nickelchlorür.

Mehr oder weniger verändert werden folgende Chloride: Baryum-Strontium-Calciumchlorid, Magnesiumchlorid, Cadmiumchlorid, Cobaltchlorür.

Von den untersuchten Sulphaten wird nur das Berylliumsulphat fast vollkommen verdrängt.

Eine theilweise Einwirkung findet statt auf: Kupfersulphat, Ferrosulphat; eine geringe auf Magnesiumsulphat, Zinksulphat.

Gar nicht beeinflusst werden: Cadmiumsulphat, Mangansulphat, Cobaltsulphat und Nickelsulphat.

Man sieht, Chloriden gegenüber übertrifft das Quecksilberoxyd die Magnesia, das Zinkoxyd, das Cadmiumoxyd und das Berylloxyd an Basizität; Sulphaten gegenüber übertrifft es in seiner Familie nur das Berylloxyd; die Beryllerde, Chromisulphat fällt, kann man schliessen, dass Quecksilberoxyd das auch thut.

Der Uebersichtlichkeit halber sind die beschriebenen Umsetzungen des Berylliumhydroxyds, Magnesiumoxyds, Zinkoxyds, Cadmiumhydroxyds und Quecksilberoxyds in folgender Tabelle zusammengestellt:

1) Annalen der Chemie, 232. 324.
2) Annales de chimie et physique, (4) 1. 300.
3) Poggendorfs Annalen, 107. 298.
4) Comptes rendus 104. 431, ferner oben Seite 35.

	Berylliumhydroxyd bewirkt:	Magnesia bewirkt:	Zinkoxyd bewirkt:	Cadmiumhydroxyd bewirkt:	Quecksilberoxyd bewirkt:
Berylliumsulphat	—	vollk. Ums.	vollk. Ums.	vollk. Ums.	fast vollk. Ums.
Magnesiumsulphat	keine Ums.	—	keine Ums.	keine Ums.	Berylliumchlorid: vollk. Ums. minimale Ums.
Zinksulphat	keine Ums.	vollk. Ums.	—	fast vollk. Ums.	Magnesiumchlorid: geringe Ums. geringe Ums.
Cadmiumsulphat	keine Ums.	vollk. Ums.	geringe Ums.	—	Zinkchlorid: vollk. Ums. keine Ums.
Quecksilberchlorid	keine Ums.	fast vollk. Ums.	geringe Ums.	geringe Ums.	Cadmiumchlorid: ger. Einwirkg. —
Mercuronitrat	vollk. Ums.	vollk. Ums.	vollk. Ums.	vollk. Ums.	—
Kupfersulphat	vollk. Ums.	vollk. Ums.	vollk. Ums.	vollk. Ums.	theilweise Ums. Kupferchlorid: vollk. Ums.
Kupferchlorür	—	vollk. Ums.	theilweise Ums.	theilweise Ums.	—
Kupferjodür	—	vollk. Ums.	minimale Ums.	theilweise Ums.	—
Silbernitrat	theilw. Ums.	fast vollk. Ums.	theilweise Ums.	theilweise Ums.	—
Chlorsilber	keine Ums.	geringe Ums.	minimale Ums.	geringe Ums.	—
Aluminiumsulphat	vollk. Ums.	vollk. Ums.	vollk. Ums.	vollk. Ums.	vollk. Ums.
Zinnchlorür	theilw. Ums.	vollk. Ums.	vollk. Ums.	vollk. Ums.	—

Bleiacetat	theilweise Ums.	vollk. Ums.	theilweise Ums.	vollk. Ums.	—
Bleichlorid	theilweise Ums.	vollk. Ums.	theilweise Ums.	vollk. Ums.	vollk. Ums.
Bleisulphat	—	vollk. Ums.	geringe Ums.	vollk. Ums.	—
Wismuthnitrat	vollk. Ums.	vollk. Ums.	vollk. Ums.	vollk. Ums.	—
Chromalaun	vollk. Ums.	vollk. Ums.	vollk. Ums.	vollk. Ums.	—
Mangansulphat	keine Ums.	fast vollk. Ums.	geringe Ums.	fast vollk. Ums.	keine Ums.
Ferrosulphat	theilweise Ums.	vollk. Ums.	vollk. Ums.	vollk. Ums.	Manganchlorür: vollk. Ums. theilweise Ums.
Ferrisulphat	vollk. Ums.	vollk. Ums.	vollk. Ums.	vollk. Ums.	Eisenchlorür: vollk. Ums. vollk. Ums.
Cobaltonitrat	keine Einwirkg.	vollk. Ums.	theilweise Ums.	theilweise Ums.	Eisenchlorid: vollk. Ums. Cobaltchlorür: theilweise Ums.
Nickelsulphat	keine Einwirkg.	vollk. Ums.	fast vollk. Ums.	vollk. Ums.	Cobaltosulphat: keine Ums. keine Ums.
Platinchlorid	vollk. Ums.	vollk. Ums.	vollk. Ums.	vollk. Ums.	Nickelchlorür: vollk. Ums. —
Palladiumchlorid	vollk. Ums.	vollk. Ums.	vollk. Ums.	vollk. Ums.	—

Während in der Regel bei den Gruppen B der verschiedenen Familien, also z. B. Kupfer, Silber, Gold, Zink, Cadmium, Quecksilber, Chlor, Brom, Jod, mit zunehmendem Atomgewicht die chemische Energie als kleiner werdend angenommen wird, weil z. B. metallisches Zink das Cadmium aus seinen Salzen, Kupfer das Silber, und Gold aus ihren Salzen, Chlor das Brom und Jod aus deren sauerstofffreien Salzen verdrängt, zeigt sich durch die beschriebenen Versuche, dass von den Elementen Zink und Cadmium, wenn sie als Oxyde wirken, das letztere die grössere chemische Energie besitzt. Fast bei allen untersuchten Salzen wirkt das Cadmiumhydroxyd intensiver als das Zinkoxyd; seine Einwirkung auf Zinksulphat selbst könnte mit der Einwirkung des Jodwasserstoffs auf Chlorsilber verglichen werden.

Das Quecksilberoxyd zeigt, wie schon oben hervorgehoben, ein doppeltes Verhalten: Chloriden gegenüber ist es aktiver als Zinkoxyd und Cadmiumhydroxyd, Sulphaten gegenüber aber viel schwächer. Es wäre interessant zu untersuchen, ob die Gruppen B der anderen Familien sich ebenso verhalten; bei Kupferoxyd und Silberoxyd wird man es annehmen können, denn während Berylliumhydroxyd, Magnesia, Zinkoxyd und Cadmiumhydroxyd Kupfersulphat, z. Th. auch Kupferjodür und Kupferchlorür vollkommen zersetzen, wurde Silbernitrat nicht einmal von Magnesia vollkommen umgesetzt, geschweige denn von den anderen. Für Zinnoxydul und Bleioxyd dürfte dasselbe gelten. Weiter ist hervorzuheben, dass sämmtliche Elemente der zweiten Familie als Oxyde aus den Beryllsalzen Berylliumhydroxyd ausscheiden, ein weiterer Beweis, dass die Basizität des Berylliumhydroxyds kleiner ist, als die aller Hydroxyde resp. Oxyde der zweiten Familie, mit alleiniger Ausnahme des Quecksilberoxyduls. Das Lithium zeigt sich in dieser Beziehung nicht als Analogon des Berylliums, denn man kann wohl sicher annehmen, dass es vom Kupferoxyd oder Silberoxyd nicht aus seinen Salzen verdrängt wird; das Beryllium neigt also noch mehr zur Familie des Aluminiums, als das Lithium zu den Erdalkalimetallen. Andererseits aber

bestätigt die Fällung der Aluminiumsalze durch Berylliumhydroxyd, seine wenn auch unvollkommene Einwirkung auf Stanno- oder Bleisalze, sowie die Existenz des Berylliumquecksilberoxychlorids, indem das Beryllium ein zweiwerthiges Quecksilberatom vertritt, seine Stellung an der Spitze der zweiten Familie. Dass es Ferrisulphat fällt, unterscheidet es in Beziehung auf Basizität nicht von der Thonerde, diese thut das auch. (A. Schneider[1]).)

Untersuchen wir zum Schluss, wie weit die beobachteten Umsetzungen mit den Messungen der Verwandtschaft nach W. Müller-Erzbach[2]) übereinstimmen und wie weit das „principe du travail maximum“ für sie Geltung hat.

W. Müller-Erzbach behauptet „ein Element verdrängt ein anderes aus dessen Verbindung, wenn die Summe der Volume der entstehenden Körper, in festem Zustand gemessen, kleiner ist, als die Summe der Volume der Körper des ursprünglichen Systems“; weil Vol. (KBr) + Vol. (Cl) > Vol. (KCl) + Vol. (Br), findet Reaktion statt im Sinne: KBr + Cl = KCl + Br.

Man bezieht bei den Messungen auf Molecularvolumina.

Die Werthe für die der folgenden Zusammenstellung zu Grunde liegenden Volumgewichte stammen aus der Tabelle von Landolt-Börnstein; wenn sie für einen Körper weit auseinanderlagen, wurde in der Regel sowohl das dem niedersten als das dem höchsten spezifischen Gewicht entsprechende Molecularvolumen angezogen, bei kleinen Differenzen wurde der Mittelwerth benützt.

Die mit dem Versuch übereinstimmenden Messungen sind mit einem +, die nicht übereinstimmenden mit einem —, die zweifelhaften mit ± bezeichnet.

---

1) Berliner Berichte, 1890. 1349.

2) Abhandl. des Naturwiss. Vereins Bremen, IX. S. 81, ferner Annalen der Chemie, 210. S. 196 und 221 S. 129, ferner Berl. Berichte, 1881. 2212, ferner Lothar Meyer, Mod. Theor., 5. Aufl. S. 446.

±	1.	$BeSO_4$	+	MgO	=	43,0	+ 11,1	=	54,1.
						4,30	+ 12,4	=	55,4.
		$MgSO_4$	+	BeO	=	44,2	+ 8,1	=	52,3.
						48,2	+ 8,2	=	56,4.
+	2.	$BeSO_4$	+	ZnO	=	43,0	+ 14,2	=	57,2.
		$ZnSO_4$	+	BeO	=	43,6	+ 8,1	=	51,7.
						47,1	+ 8,2	=	55,3.
+	3.	$BeSO_4$	+	CdO[1]	=	43,0	+ 15,6	=	58,6.
						43,0	+ 18,3	=	61,3.
		$CdSO_4$	+	BeO	=	46,6	+ 8,2	=	54,8.
−	4.	$BeSO_4$	+	CuO	=	43,0	+ 12,4	=	55,4.
		$CuSO_4$	+	BeO	=	43,8	+ 8,1	=	51,9.
						45,0	+ 8,2	=	53,2.
−	5.	$3BeSO_4$	+	Al_2O_3	=	129,0	+ 25,5	=	154,5.
						129,0	+ 27,3	=	156,3.
		$Al_2(SO_4)_3$	+	3BeO	=	126,0	+ 24,6	=	150,6.
−	6.	$3BeSO_4$	+	Cr_2O_3	=	129,0	+ 29,3	=	158,3.
						129,0	+ 31,1	=	160,1.
		$Cr_2(SO_4)_3$	+	3BeO	=	130,2	+ 24,6	=	154,8.
−	7.	$3BeSO_4$	+	Fe_2O_3	=	129,0	+ 31,2	=	160,2.
		$Fe_2(SO_4)_3$	+	3BeO	=	129,0	+ 24,6	=	153,6.
±	8.	$BeSO_4$	+	MnO	=	43,0	+ 13,8	=	56,8.
		$MnSO_4$	+	BeO	=	44,4	+ 8,1	=	52,5.
						51,0	+ 8,2	=	59,2.
+	9.	$BeSO_4$	+	NiO	=	43,0	+ 11,2	=	54,2.
		$NiSO_4$	+	BeO	=	42,0	+ 8,2	=	50,2.
±	10.	$MgSO_4$	+	ZnO	=	44,2	+ 14,2	=	58,4.
						48,2	+ 14,2	=	62,4.
		$ZnSO_4$	+	MgO	=	43,6	+ 11,1	=	54,7.
						47,1	+ 12,4	=	59,5.
±	11.	$MgSO_4$	+	CdO	=	44,2	+ 15,6	=	59,8.
						48,2	+ 18,3	=	66,5.
		$CdSO_4$	+	MgO	=	46,6	+ 11,1	=	57,7.
						46,6	+ 12,4	=	59,0.

1) Für CdO findet sich in Landolt-Börnstein nur die Angabe: 8,15. Im Handbuch von Ladenburg, ferner in Graham-Otto findet man: 6,95.

12. ±	$MgSO_4$	+ CuO	=	44,2	+ 12,4	=	56,6.
				48,2	+ 12,4	=	60,6.
	$CuSO_4$	+ MgO	=	43,8	+ 11,1	=	54,9.
				45,0	+ 12,4	=	57,4.
13. ±	$MgCl_2$	+ Cu_2O	=	43,5	+ 23,3	=	66,8.
				43,5	+ 24,4	=	67,9.
	Cu_2Cl_2	+ MgO	=	53,6	+ 11,1	=	64,7.
				58,2	+ 12,4	=	70,6.
14. +	$MgCl_2$	+ Ag_2O	=	43,5	+ 30,7	=	74,2.
	Ag_2Cl_2	+ MgO	=	51,4	+ 12,4	=	63,8.
15. ±	$MgCl_2$	+ HgO	=	43,5	+ 19,1	=	62,6.
				43,5	+ 19,6	=	63,1.
	$HgCl_2$	+ MgO	=	49,5	+ 11,1	=	60,6.
				50,8	+ 12,4	=	63,2.
16. −	$Mg(C_2H_3O_2)_2$ [1])	+ PbO	=	99,9	+ 23,8	=	123,7.
	$Pb(C_2H_3O_2)_2$	+ MgO	=	99,7	+ 12,4	=	112,1.
17. −	$MgCl_2$	+ PbO	=	43,5	+ 23,8	=	67,3.
	$PbCl_2$	+ MgO	=	47,7	+ 12,4	=	60,1.
18. −	$MgSO_4$	+ PbO	=	44,2	+ 23,8	=	68,0.
				48,2	+ 23,8	=	72,0.
	$PbSO_4$	+ MgO	=	48,0	+ 11,1	=	59,1.
				49,0	+ 12,4	=	61,4.
19. ±	$3MgSO_4$	+ Al_2O_3	=	132,6	+ 25,5	=	158,1.
				144,6	+ 27,3	=	171,9.
	$Al_2(SO_4)_3$	+ 3MgO	=	126,0	+ 33,3	=	159,3.
				126,0	+ 37,2	=	163,2.
20. ±	$3MgSO_4$	+ Cr_2O_3	=	132,6	+ 29,3	=	161,9.
				144,6	+ 31,1	=	174,7.
	$Cr_2(SO_4)_3$	+ 3MgO	=	130,2	+ 33,3	=	163,5.
				130,2	+ 37,2	=	167,4.
21. ±	$3MgSO_4$	+ Fe_2O_3	=	132,6	+ 30,8	=	163,4.
				144,6	+ 31,6	=	176,2.
	$Fe_2(SO_4)_3$	+ 3MgO	=	129,0	+ 33,3	=	162,3.
				129,0	+ 37,2	=	166,2.

1) Werth nach Müller-Erzbach, Abhandl. des naturw. Ver. Bremen, IX. S. 82.

±	22.	$MgSO_4$	+ NiO =	44,2	+ 11,2	=	55,4.
				48,2	+ 11,2	=	59,4.
		$NiSO_4$	+ MgO =	42,0	+ 11,1	=	53,1.
				42,0	+ 12,4	=	54,4.
±	23.	$ZnSO_4$	+ CdO =	43,6	+ 15,6	=	59,2.
				47,1	+ 18,3	=	65,4.
		$CdSO_4$	+ ZnO =	46,6	+ 14,2	=	60,8.
+	24.	$ZnCl_2$	+ HgO =	49,2	+ 19,4	=	68,6.
		$HgCl_2$	+ ZnO =	49,5	+ 14,2	=	63,7.
				50,8	+ 14,2	=	65,0.
+	25.	$ZnCl_2$	+ Ag_2O =	49,2	+ 30,7	=	79,9.
		Ag_2Cl_2	+ ZnO =	51,4	+ 14,2	=	65,6.
±	26.	$ZnSO_4$	+ CuO =	43,6	+ 12,4	=	56,0.
				47,1	+ 12,4	=	59,5.
		$CuSO_4$	+ ZnO =	43,8	+ 14,2	=	58,0.
				45,0	+ 14,2	=	59,2.
±	27.	$ZnCl_2$	+ Cu_2O =	49,2	+ 23,3	=	72,5.
				49,2	+ 24,4	=	73,6.
		Cu_2Cl_2	+ ZnO =	53,6	+ 14,2	=	67,8.
				58,2	+ 14,2	=	72,4.
—	28.	ZnJ_2	+ Cu_2O =	67,7	+ 23,3	=	91,0.
				67,7	+ 24,4	=	92,1.
		Cu_2J_2	+ ZnO =	86,0	+ 14,2	=	100,2.
—	29.	$Zn^1)(C_2H_3O_2)_2$	+ PbO =	99,5	+ 23,8	=	123,3.
		$Pb(C_2H_3O_2)_2$	+ ZnO =	99,7	+ 14,2	=	113,9.
—	30.	$ZnCl_2$	+ PbO =	49,2	+ 23,8	=	73,0.
		$PbCl_2$	+ ZnO =	47,7	+ 14,2	=	61,9.
+	31.	$ZnSO_4$	+ PbO =	43,6	+ 23,8	=	67,4.
				47,1	+ 23,8	=	70,9.
		$PbSO_4$	+ ZnO =	49,0	+ 14,2	=	63,2.
±	32.	$3ZnSO_4$	+ Al_2O_3 =	130,8	+ 25,5	=	156,3.
				141,3	+ 27,3	=	168,6.
		$Al_2(SO_4)_3$	+ 3 ZnO =	129,0	+ 42,6	=	168,6.

1) Werth nach W. Müller-Erzbach, Abh. des naturw. Ver. Bremen, IX. S. 82.

±	33.	$3ZnSO_4 + Cr_2O_3 =$	$130{,}8 + 29{,}3 = 160{,}1.$
			$141{,}3 + 31{,}1 = 172{,}4.$
		$Cr_2(SO_4)_3 + 3ZnO =$	$130{,}2 + 42{,}6 = 172{,}8.$
±	34.	$3ZnSO_4 + Fe_2O_3 =$	$130{,}8 + 30{,}8 = 161{,}6.$
			$141{,}3 + 31{,}6 = 172{,}9.$
		$Fe_2(SO_4)_3 + 3ZnO =$	$129{,}0 + 42{,}6 = 171{,}6.$
±	35.	$ZnSO_4 + MnO =$	$43{,}6 + 13{,}8 = 57{,}4.$
			$47{,}1 + 13{,}8 = 60{,}9.$
		$MnSO_4 + ZnO =$	$44{,}4 + 14{,}2 = 58{,}6.$
			$51{,}0 + 14{,}2 = 65{,}2.$
±	36.	$ZnSO_4 + NiO =$	$43{,}6 + 11{,}2 = 54{,}8.$
			$47{,}1 + 11{,}2 = 58{,}3.$
		$NiSO_4 + ZnO =$	$42{,}0 + 14{,}2 = 56{,}4.$
+	37.	$CdCl_2 + HgO =$	$46{,}3 + 19{,}4 = 65{,}7.$
			$50{,}3 + 19{,}4 = 69{,}7.$
		$HgCl_2 + CdO =$	$49{,}5 + 15{,}6 = 65{,}1.$
			$50{,}8 + 18{,}3 = 69{,}1.$
±	38.	$CdSO_4 + CuO =$	$46{,}6 + 12{,}4 = 59{,}0.$
		$CuSO_4 + CdO =$	$43{,}8 + 15{,}6 = 59{,}4.$
			$45{,}0 + 18{,}3 = 63{,}3.$
+	39.	$CdCl_2 + Cu_2O =$	$46{,}3 + 23{,}3 = 69{,}6.$
			$50{,}3 + 24{,}4 = 74{,}7.$
		$Cu_2Cl_2 + CdO =$	$53{,}6 + 15{,}6 = 69{,}2.$
			$58{,}2 + 18{,}3 = 76{,}5.$
−	40.	$CdJ_2 + CdO =$	$61{,}0 + 23{,}3 = 84{,}3.$
			$61{,}0 + 24{,}4 = 85{,}4.$
		$Cu_2J_2 + CdO =$	$86{,}0 + 15{,}6 = 101{,}6.$
			$86{,}0 + 18{,}3 = 104{,}3.$
+	41.	$CdCl_2 + Ag_2O =$	$46{,}3 + 30{,}7 = 77{,}0.$
			$50{,}3 + 30{,}7 = 81{,}0.$
		$Ag_2Cl_2 + CdO =$	$51{,}4 + 15{,}6 = 67{,}0.$
			$51{,}4 + 18{,}3 = 69{,}7.$
−	42.	$CdCl_2 + PbO =$	$46{,}3 + 23{,}8 = 70{,}1.$
			$50{,}3 + 23{,}8 = 74{,}1.$
		$PbCl_2 + CdO =$	$47{,}7 + 15{,}6 = 63{,}3.$
			$47{,}7 + 18{,}3 = 66{,}0.$
−	43.	$CdSO_4 + PbO =$	$46{,}6 + 23{,}8 = 70{,}4.$
		$PbSO_4 + CdO =$	$48{,}0 + 15{,}6 = 63{,}6.$
			$49{,}0 + 18{,}3 = 67{,}3.$

+	44.	$3CdSO_4$	+	Al_2O_3	=	139,8	+ 25,5	=	165,3.
						139,8	+ 27,3	=	167,1.
		$Al_2(SO_4)_3$	+	$3CdO$	=	126,0	+ 46,8	=	172,8.
						126,0	+ 54,9	=	180,9.
+	45.	$3CdSO_4$	+	Cr_2O_3	=	139,8	+ 29,3	=	169,1.
		$Cr_2(SO_4)_3$	+	$3CdO$	=	130,2	+ 46,8	=	177,0.
+	46.	$3CdSO_4$	+	Fe_2O_3	=	139,8	+ 30,8	=	170,6.
		$Fe_2(SO_4)_3$	+	$3CdO$	=	129,0	+ 46,8	=	175,8.
±	47.	$CdSO_4$	+	MnO	=	46,6	+ 13,8	=	60,4.
		$MnSO_4$	+	CdO	=	44,4	+ 15,6	=	60,0.
						51,0	+ 18,3	=	69,3.
±	48.	$CdSO_4$	+	NiO	=	46,6	+ 11,2	=	57,8.
		$NiSO_4$	+	CdO	=	42 0	+ 15,3	=	57,6.
						42,0	+ 18,3	=	60,3.
+	49.	$HgSO_4$	+	BeO	=	45,7	+ 8,1	=	53,8.
		$BeSO_4$	+	HgO	=	43,0	+ 19,4	=	62,4.
—	50.	$HgSO_4$	+	MgO	=	45,7	+ 11,1	=	56,8.
						45,7	+ 12,4	=	58,1.
		$MgSO_4$	+	HgO	=	44,2	+ 19,4	=	63,6.
						48,2	+ 19,4	=	67,6.
—	51.	$HgSO_4$	+	ZnO	=	45,7	+ 14,2	=	59,9.
		$ZnSO_4$	+	HgO	=	43,6	+ 19,4	=	63,0.
						47,1	+ 19,4	=	60,5.
±	52	$HgSO_4$	+	CdO	=	45,7	+ 15,6	=	61,3.
						45,7	+ 18,3	=	64,0.
		$CdSO_4$	+	HgO	=	46,6	+ 19,4	=	65,0.
±	53.	$HgCl_2$	+	CuO	=	49,5	+ 12,4	=	61,9.
						50,8	+ 12,4	=	63,2.
		$CuCl_2$	+	HgO	=	43,8	+ 19,4	=	63,2.
+	54.	$HgSO_4$	+	CuO	=	45,7	+ 12,4	=	58,1.
		$CuSO_4$	+	HgO	=	43,8	+ 19,4	=	63,2.
						45,0	+ 19,4	=	64 4.

Von diesen 54 Messungen sind 24 zweifelhaft, 15 zeigen Uebereinstimmung mit dem Versuch, 15 dagegen nicht; bei einigen dieser letzteren sind die Differenzen nicht gerade gross (z. B. Berylliumoxyd und Kupfersulphat; Berylliumoxyd und Aluminiumsulphat; Berylliumoxyd und Ferrisulphat; Berylliumoxyd und Chromisulphat), so dass man annehmen kann, andere Bestimmungen der Volumgewichte ergeben Zahlen, die die Beziehung zeigen, bei den anderen (z. B. Magnesia und Bleiacetat; Magnesia und Bleichlorid; Magnesia und Bleisulphat; Zinkoxyd und Kupferjodür; Cadmiumoxyd und Kupferjodür) sind die Differenzen solche, dass man kaum diese Hoffnung haben kann. Dass beinahe die Hälfte der Fälle zweifelhaft ist, rührt von dem Mangel an Uebereinstimmung bei den Volumgewichten her, meistens ist es möglich, bei diesen Fällen die Zahlen so zu kombiniren, dass sie die durch den Versuch festgestellte Thatsache ausdrücken, aber zum Voraus könnte man aus diesen Zahlen eine Umsetzung höchstens vermuthen.

Nach Berthelots „principe du travail maximum“ findet die durch folgende Gleichung ausgedrückte Reaktion statt, wenn die Summe der Wärmetönungen auf der rechten Seite grösser ist, als auf der linken: $MgO + ZnSO_4 = MgSO_4 + ZnO$.

Die Werthe für die folgende Tabelle stammen aus Ostwald, Allg. Chem. 1890; eine Calorie entspricht, wie bei Ostwald, der Wärmemenge, die 100 gr Wasser um einen Grad erwärmt. Die mit dem Versuch übereinstimmenden Messungen sind wieder mit einem +, die nicht übereinstimmenden mit einem —, die zweifelhaften mit ± bezeichnet. Die in Klammern eingeschlossenen Zahlen entstehen, wenn man die Lösungswärme berücksichtigt.

1. $MgO + ZnSO_4 = 1439 + 2300 = 3739\ (3924).$ +
   $ZnO + MgSO_4 = 858 + 3023 = 3881\ (4084).$
2. $Mg(OH)_2 + CdSO_4 = 2173 + 2212 = 4385\ (4492).$ +
   $MgSO_4 + Cd(OH)_2 = 3023 + 1341 = 4364\ (4567).$

	3.	MgO	+	$HgCl_2$	= 1439	+	532	=	1971 (1938).
+		HgO	+	$MgCl_2$	= 207	+	1510	=	1717 (2076).
	4.	MgO	+	$CuSO_4$	= 1439	+	1826	=	3265 (3423).
+		CuO	+	$MgSO_4$	= 372	+	3023	=	3395 (3598).
	5.	MgO	+	Cu_2Cl_2	= 1439	+	657	=	2096.
+		Cu_2O	+	$MgCl_2$	= 408	+	1510	=	1918 (2277).
	6.	MgO	+	Ag_2Cl_2	= 1439	+	588	=	2027.
+		Ag_2O	+	$MgCl_2$	= 59	+	1510	=	1569 (1928).
	7.	$Mg(OH)_2$	+	$ZnCl_2$	= 2173	+	808	=	2981 (2984).
+		$Zn(OH)_2$	+	$MgCl_2$	= 1365	+	1510	=	2875 (3234).
	8.	MgO	+	$PbCl_2$	= 1439	+	828	=	2267 (2199).
+		PbO	+	$MgCl_2$	= 503	+	1510	=	2813 (2372).
	9.	MgO	+	$PbSO_4$	= 1439	+	2162	=	3601.
+		PbO	+	$MgSO_4$	= 503	+	3023	=	3526 (3729).
	10.	$Mg(OH)_2$	+	$MnSO_4$	= 2173	+	2499	=	4672 (4810).
+		$Mn(OH)_2$	+	$MgSO_4$	= 1632	+	3023	=	4655 (4858).
	11.	$Mg(OH)_2$	+	$FeSO_4$	= 2173	+	2356	=	4529.
+		$Fe(OH)_2$	+	$MgSO_4$	= 1367	+	3226	=	4593.
	12.	$3Mg(OH)_2$	+	$Fe_2(SO_4)_3$	= 6519	+	6184	=	12703.
+		$2Fe(OH)_3$	+	$3MgSO_4$	= 3964	+	9678	=	13642.
	13.	$Mg(OH)_2$	+	$NiSO_4$	= 2173	+	2294	=	4467.
+		$Ni(OH)_2$	+	$MgSO_4$	= 1292	+	3226	=	4518.
	14.	$Zn(OH)_2$	+	$CdSO_4$	= 1511	+	2212	=	3723 (3830).
+		$Cd(OH)_2$	+	$ZnSO_4$	= 1341	+	2300	=	3641 (3826).
	15.	ZnO	+	$HgCl_2$	= 858	+	532	=	1390 (1357).
+		HgO	+	$ZnCl_2$	= 207	+	972	=	1179 (1335).
	16.	ZnO	+	$CuSO_4$	= 858	+	1826	=	2684 (2842).
+		CuO	+	$ZnSO_4$	= 372	+	2300	=	2672 (2857).

17. $ZnO + Cu_2Cl_2 = 858 + 657 = 1515.$
+
$Cu_2O + ZnCl_2 = 408 + 972 = 1380\ (1536).$

18. $ZnO + Cu_2J_2 = 858 + 325 = 1183.$
+
$Cu_2O + ZnJ_2 = 408 + 492 = 900\ (1013).$

19. $ZnO + 2AgNO_3 = 858 + 466 = 1324.$
±
$Ag_2O + Zn(NO_3)_2 = 59 + 1323 = 1382.$

20. $ZnO + Ag_2Cl_2 = 858 + 588 = 1446.$
+
$Ag_2O + ZnCl_2 = 59 + 972 = 1031\ (1187).$

21. $Zn(OH)_2 + ZnCl_2 = 1511 + 808 = 2319\ (2322).$
+
$Zn(OH)_2 + ZnCl_2 = 1365 + 972 = 2337\ (2493).$

22. $ZnO + PbCl_2 = 858 + 828 = 1686\ (1618).$
+
$PbO + ZnCl_2 = 503 + 972 = 1475\ (1621).$

23. $ZnO + PbSO_4 = 858 + 2162 = 3020.$
+
$PbO + ZnSO_4 = 503 + 2300 = 2803\ (2988).$

24. $Zn(OH)_2 + MnSO_4 = 1511 + 2499 = 4010\ (4148).$
+
$Mn(OH)_2 + ZnSO_4 = 1632 + 2300 = 3932\ (4117).$

25. $Zn(OH)_2 + FeSO_4 = 1511 + 2356 = 3867.$
—
$Fe(OH)_2 + ZnSO_4 = 1367 + 2485 = 3852.$

26. $3Zn(OH)_2 + Fe_2(SO_4)_3 = 4533 + 6184 = 10717.$
+
$2Fe(OH)_3 + 3ZnSO_4 = 3964 + 7455 = 11419.$

27. $Zn(OH)_2 + NiSO_4 = 1511 + 2294 = 3805.$
—
$Ni(OH)_2 + ZnSO_4 = 1292 + 2485 = 3777.$

+ 28. $CdO + CuSO_4 = 664 + 1826 = 2490\ (2648).$
$CuO + CdSO_4 = 372 + 2212 = 2584\ (2691).$

29. $CdO + Cu_2Cl_2 = 664 + 657 = 1321.$
+
$Cu_2O + CdCl_2 = 408 + 932 = 1340\ (1370).$

30. $CdO + Cu_2J_2 = 664 + 325 = 989.$
+
$Cu_2O + CdJ_2 = 408 + 488 = 896\ (886).$

31.	CdO	+	$HgCl_2$	=	664	+ 532	=	1196 (1163).
+	HgO	+	$CdCl_2$	=	207	+ 932	=	1139 (1169).
32.	CdO	+	$2AgNO_3$	=	6640	+ 466	=	1130.
+	Ag_2O	+	$Cd(NO_3)_2$	=	59	+ 1161	=	1220.
33.	CdO	+	Ag_2Cl_2	=	664	+ 588	=	1252.
+	Ag_2O	+	$CdCl_2$	=	59	+ 932	=	991 (1021).
34.	$Cd(OH)_2$	+	$SnCl_2$	=	1341	+ 808	=	2149 (2152).
+	$Sn(OH)_2$	+	$CdCl_2$	=	1365	+ 932	=	2297 (2327).
35.	CdO	+	$PbCl_2$	=	664	+ 828	=	1492 (1424).
+	PbO	+	$CdCl_2$	=	503	+ 932	=	1435 (1465).
36.	CdO	+	$PbSO_4$	=	664	+ 2162	=	2826.
—	PbO	+	$CdSO_4$	=	503	+ 2212	=	2715 (2822).
37.	$Cd(OH)_2$	+	$MnSO_4$	=	1341	+ 2499	=	3840 (3978).
±	$Mn(OH)_2$	+	$CdSO_4$	=	1632	+ 2212	=	3844 (3951).
38.	$Cd(OH)_2$	+	$FeSO_4$	=	1341	+ 2356	=	3697.
—	$Fe(OH)_2$	+	$CdSO_4$	=	1367	+ 2319	=	3686.
39.	$3Cd(OH)_2$	+	$Fe_2(SO_4)_3$	=	4023	+ 6184	=	10207.
+	$2Fe(OH)_2$	+	$3CdSO_4$	=	3964	+ 6957	=	10921.
40.	$Cd(OH)_2$	+	$NiSO_4$	=	1341	+ 2294	=	3635.
—	$Ni(OH)_2$	+	$CdSO_4$	=	1292	+ 2319	=	3611.

Von diesen 40 Messungen befinden sich 33 in Uebereinstimmung mit dem Versuch, 5 stehen damit in Widerspruch, 2 sind zweifelhaft.

Es muss aber hervorgehoben werden, dass häufig die Lösungswärme berücksichtigt werden musste, um den Versuch mit der Rechnung in Einklang zu bringen, und auch dann waren z. Th. die Unterschiede der Wärmetönungen der entgegengesetzten Prozesse nicht gross. Namentlich kommt bei einem kleinen Unterschied, der auf theilweise Einwir-

kung schliessen lässt, wohl diese, aber auch vollkommene Umsetzung vor, so dass aus diesen Zahlen der mögliche Verlauf einer Reaktion nur angedeutet werden kann.

Die Differenzen bei den 5 nicht stimmenden Fällen sind nicht eben gross.

Gerne erfülle ich zum Schluss die Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Hofrath Professor Dr. Hilger, für die gütige Anleitung und Unterstützung bei dieser Arbeit meinen besten Dank auszudrücken.